

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106657

(P2001-106657A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	4 H 0 0 6
17/14		17/14	4 H 0 5 0
22/04		22/04	4 H 0 5 6
25/22		25/22	
209/68		209/68	

審査請求 未請求 請求項の数42 O L (全 85 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-285254

(22) 出願日 平成11年10月6日 (1999. 10. 6)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 市村 眞理

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 石橋 義

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス (アミノスチリル) アントラセン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法

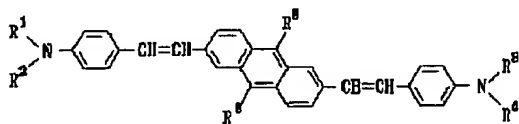
(57) 【要約】

【課題】 強い発光を呈し、黄色～赤色の発光材料となりうるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物と、その一般的かつ高効率な製造方法を提供すること。

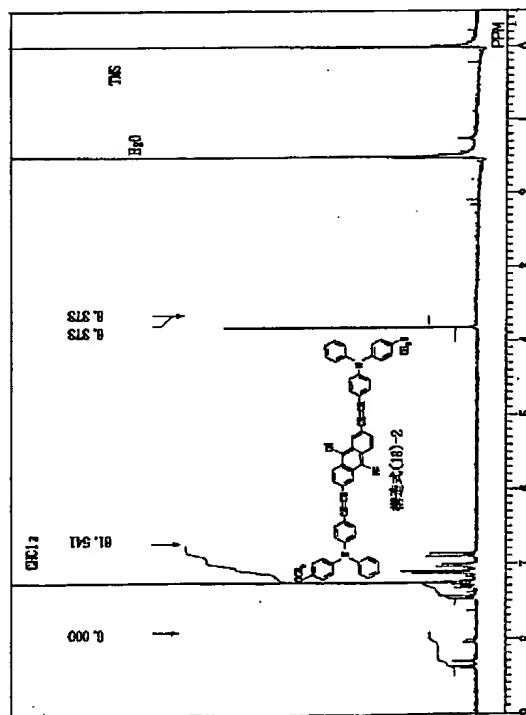
【解決手段】 下記一般式〔I〕等で表されるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物。例えば4- (N, N-ジアリールアミノ) ベンズアルデヒドとジホスホン酸エステル又はジホスホニウムとの縮合による製造方法。

【化160】

一般式〔I〕:



(但し、前記一般式〔I〕において、R² 及びR³ は無置換のアリール基であり、R¹ 及びR⁴ はメトキシ基などの特定の置換基を有するアリール基、R⁵ 及びR⁶ はシアノ基などの基である。)



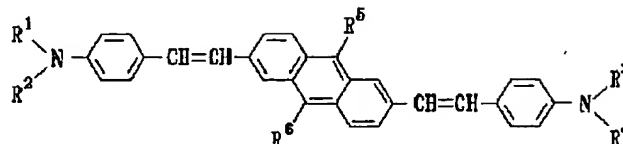
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス（アミノステリル）アントラセン化合物。

ン化合物。

【化1】

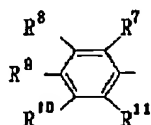
一般式〔I〕：



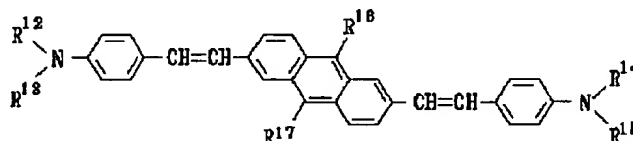
〔但し、前記一般式〔I〕において、R²及びR³は無置換のアリール基であり、R¹及びR⁴は下記一般式（1）で表されるアリール基であり

【化2】

一般式（1）：



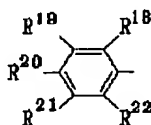
一般式〔II〕：



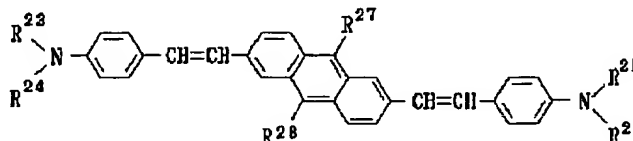
〔但し、前記一般式〔II〕において、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（2）で表されるアリール基であり

【化4】

一般式（2）：



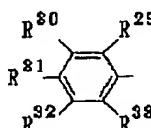
一般式〔III〕：



〔但し、前記一般式〔III〕において、R²³、R²⁴、R²⁵及びR²⁶は少なくとも1つが下記一般式（3）で表されるアリール基であり、残りが無置換のアリール基であり

【化6】

一般式（3）：



〔但し、前記一般式（1）において、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。〕、R⁵及びR⁶は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化3】

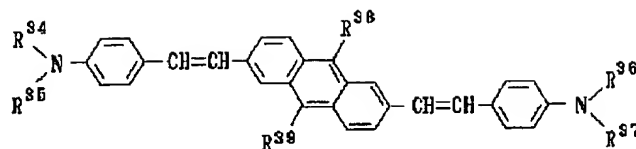
〔但し、前記一般式（2）において、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹及びR²²は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。〕、R¹⁶及びR¹⁷は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化5】

〔但し、前記一般式（3）において、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²及びR³³は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基である。〕、R²⁷及びR²⁸は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化7】

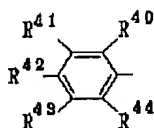
一般式 (IV) :



〔但し、前記一般式 (IV) において、R35及びR36は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式 (4) で表されるアリール基であり

【化8】

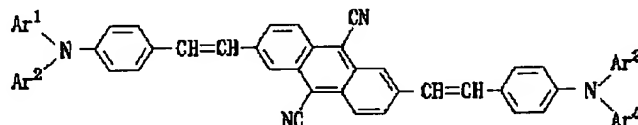
一般式 (4) :



〔但し、前記一般式 (4) において、R40、R41、R42、R43及びR44は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、又はそれらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。〕、R34及びR37は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式 (5) で表されるアリール基であり

【化9】

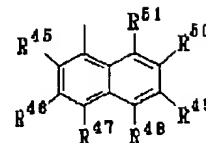
一般式 (6) :



〔但し、前記一般式 (6) において、Ar1、Ar2、Ar3及びAr4はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換基を有する場合には下記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')又は(12'')で表されるアリール基から選ばれた基である。〕

【化11】

一般式 (5) :

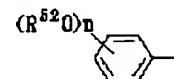


〔但し、前記一般式 (5) において、R45、R46、R47、R48、R49及びR50は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、又はそれらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭化水素基、又は炭化水素アミノ基である。〕、R38及びR39は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

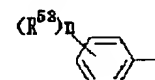
【請求項2】 下記一般式 (6) で表されるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物。

【化10】

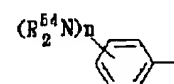
一般式 (7) :



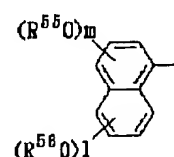
一般式 (8) :



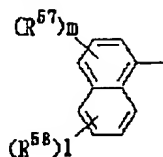
一般式 (9) :



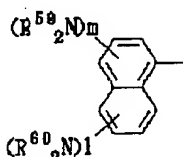
一般式 (10) :



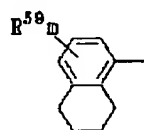
一般式 (11) :



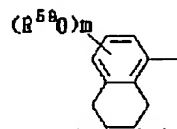
一般式 (12) :



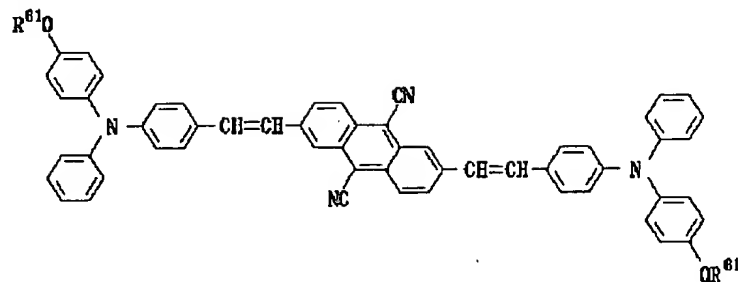
一般式 (12') :



一般式 (12'') :



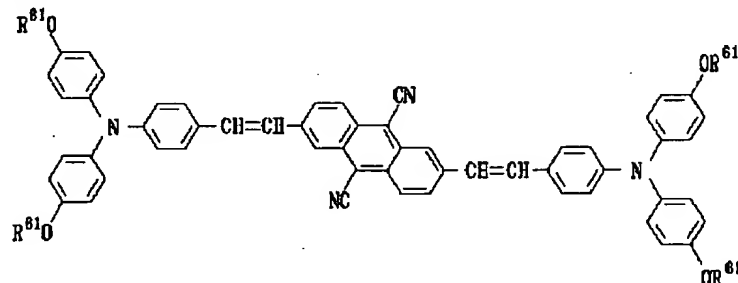
一般式 (13) :



(但し、前記一般式 (13) において、R⁶¹は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化13】

一般式 (13') :



(但し、前記一般式 (13') において、R⁶¹は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化14】

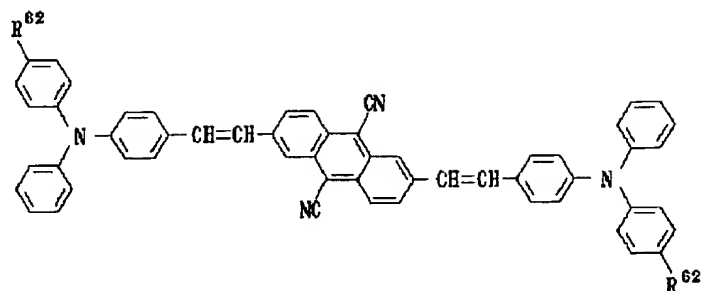
(但し、前記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 及び (12'') において、R⁵²、R⁵³及びR⁵⁴は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰は互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは0～6の整数であり、mは0～3の整数であり、lは0～4の整数である。)

【請求項3】 前記R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰の炭素数が1～6である、請求項2に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物。

【請求項4】 下記一般式 (13)、(13')、(14)、(15)、(16)、(17)、(17') 又は (17'')、で表される、請求項1又は2に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物。

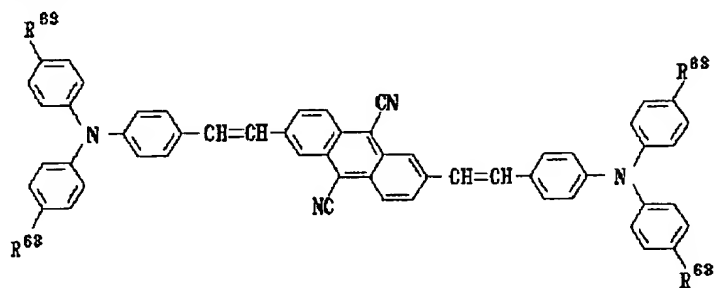
【化12】

一般式 (14) :



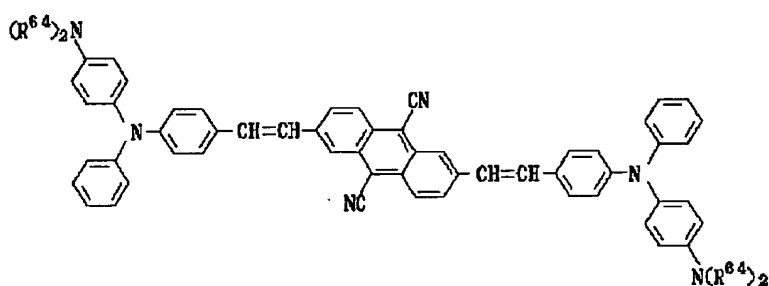
(但し、前記一般式 (14) において、R⁶²は炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化 15】

一般式 (15) :



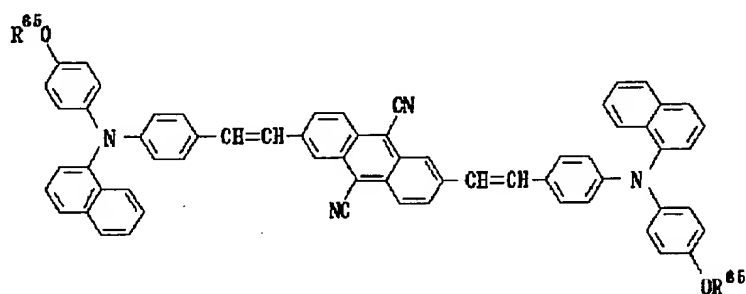
(但し、前記一般式 (15) において、R⁶³は炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化 16】

一般式 (16) :



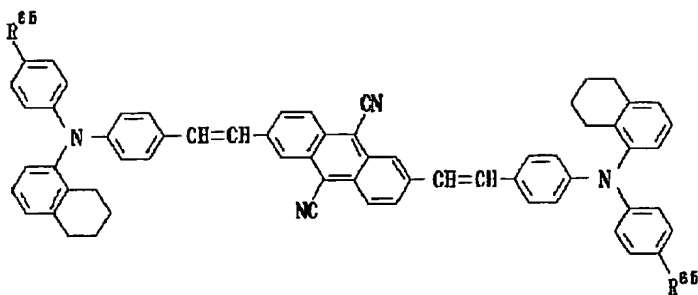
(但し、前記一般式 (16) において、R⁶⁴は炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化 17】

一般式 (17) :



(但し、前記一般式 (17) において、R⁶⁵は炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化 18】

一般式 (17'):

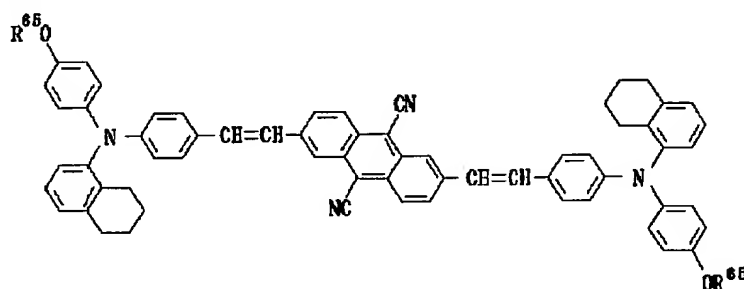


(但し、前記一般式 (17') において、R⁶⁵は水素原子又は炭素数 1～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

る。)

【化 19】

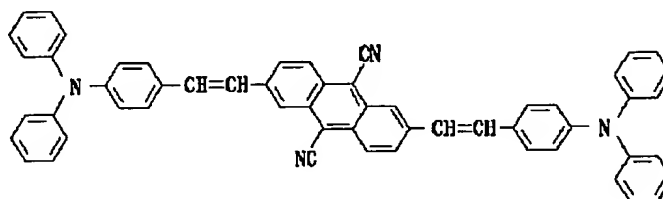
一般式 (17''):



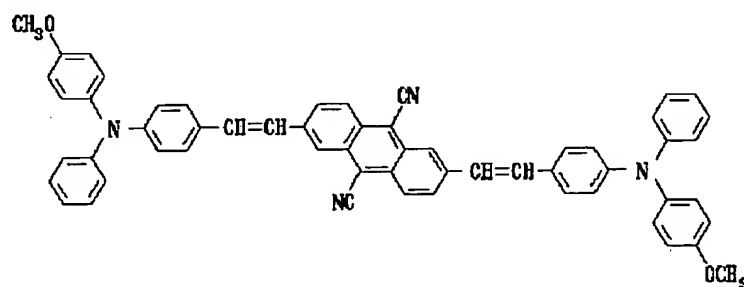
(但し、前記一般式 (17'') において、R⁶⁵は炭素数 1～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【請求項 5】 下記構造式 (18) - 1、(18) - 2、(18) - 2'、(18) - 3、(18) - 4、(18) - 5、(18) - 6、(18) - 6'、(1

構造式 (18) - 1:



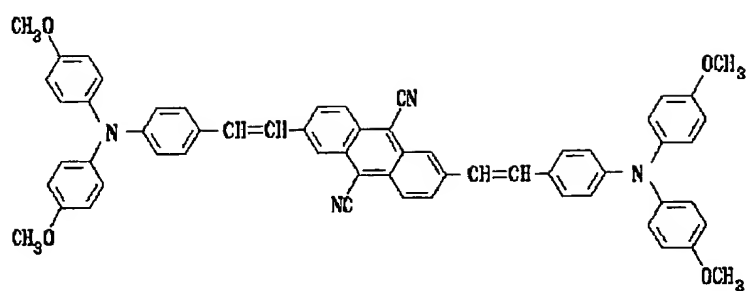
構造式 (18) - 2:



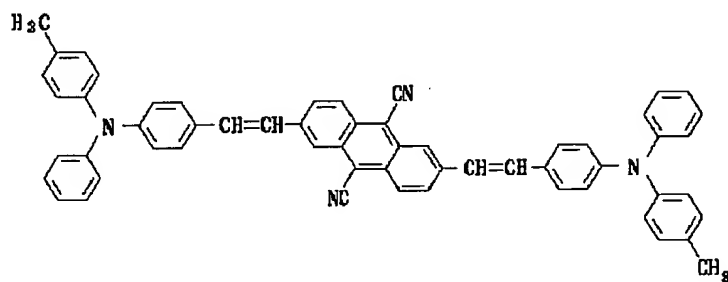
8) - 7、(18) - 8、(18) - 9、(18) - 10、(18) - 10'、(18) - 10'' 又は (18) - 11 で表される、請求項 1 又は 2 に記載したビス (アミノステリル) アントラセン化合物。

【化 20】

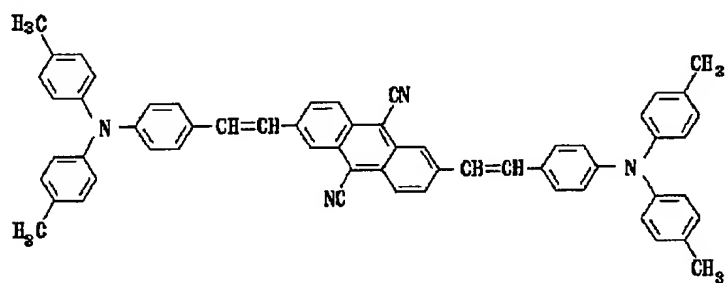
構造式 (18) - 2' :



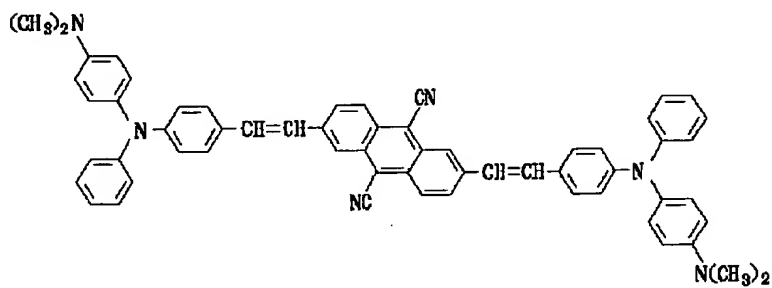
構造式 (18) - 3 :



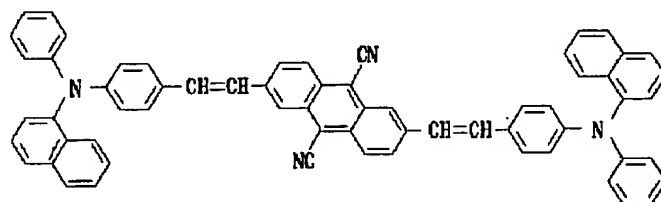
構造式 (18) - 4 :



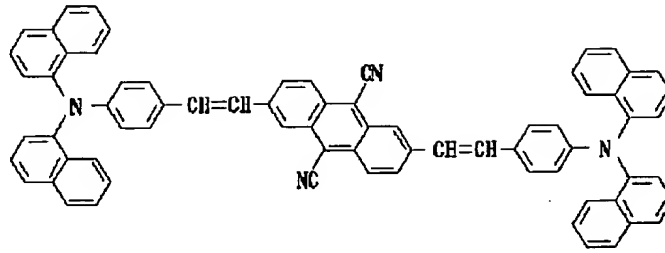
構造式 (18) - 5 :



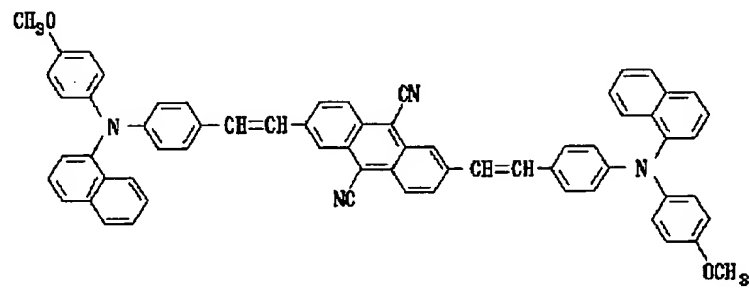
構造式 (18) - 6 :



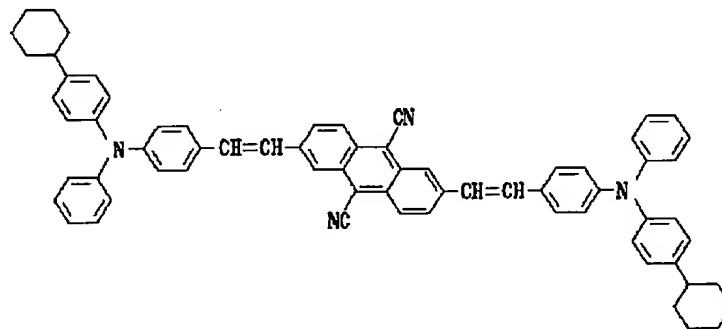
一般式 (18) - 6' :



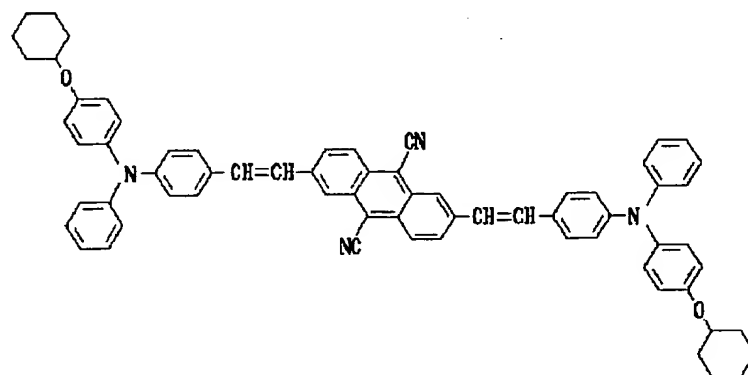
構造式 (18) - 7 :



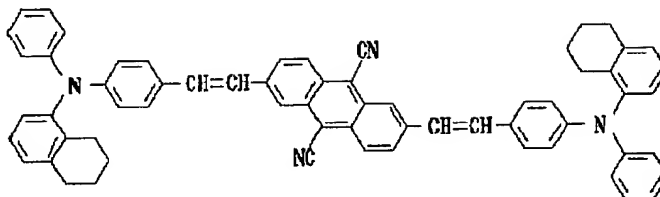
構造式 (18) - 8 :



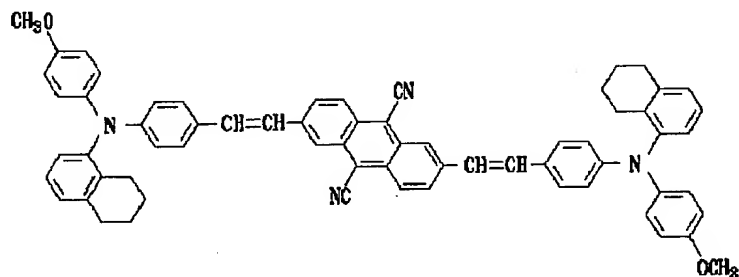
構造式 (18) - 9 :



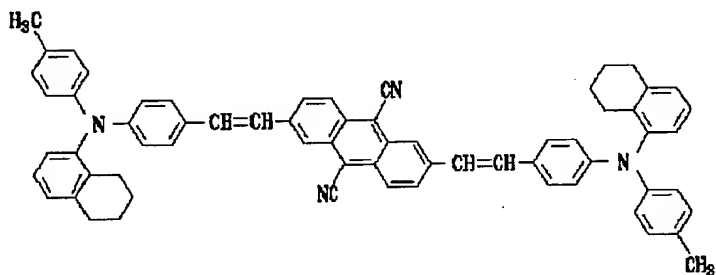
構造式 (18)-10 :



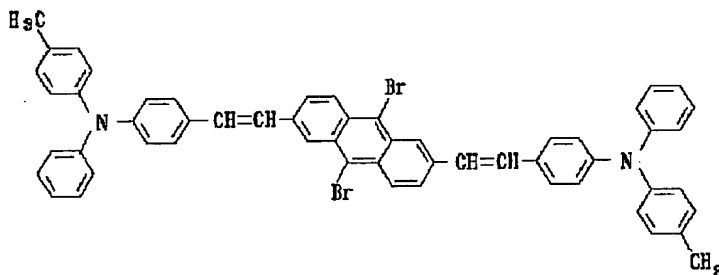
構造式 (18)-10' :



構造式 (18)-10'' :

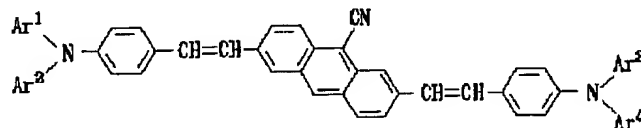


構造式 (18)-11 :



【請求項6】 下記一般式 (19) で表されるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物。

一般式 (19) :



〔但し、前記一般式 (19) において、Ar¹、Ar²、Ar³ 及び Ar⁴ はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換

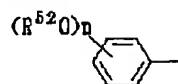
【化21】

基を有する場合には下記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 又は (12'') で表されるアリール基から選ばれた基であ

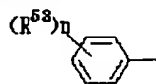
る。

【化22】

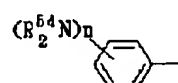
一般式(7) :



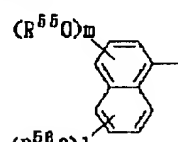
一般式(8) :



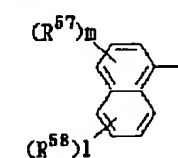
一般式(9) :



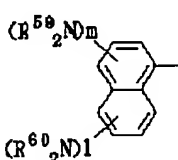
一般式(10) :



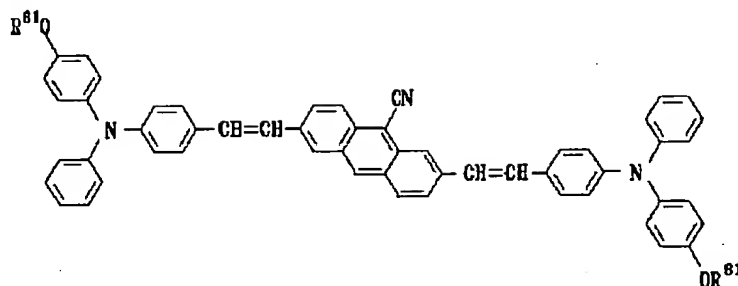
一般式(11) :



一般式(12) :

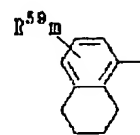


一般式(20) :

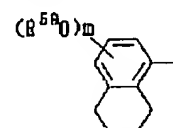


(但し、前記一般式(20)において、R⁶¹は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

一般式(12') :



一般式(12'') :



(但し、前記一般式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')及び(12'')において、R⁵²、R⁵³及びR⁵⁴は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰は互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは0～6の整数であり、mは0～3の整数であり、lは0～4の整数である。)

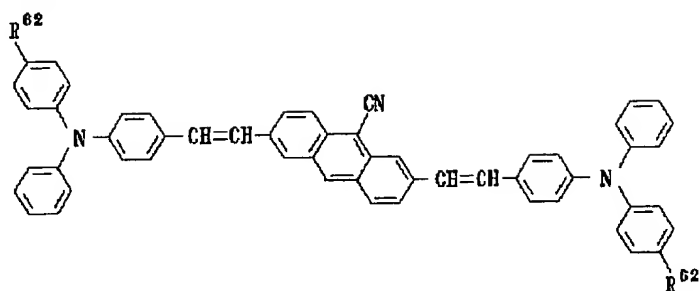
【請求項7】 前記R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰の炭素数が1～6である、請求項6に記載したビス(アミノステリル)アントラセン化合物。

【請求項8】 下記一般式(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(24')又は(24'')で表される、請求項1又は6に記載したビス(アミノステリル)アントラセン化合物。

【化23】

【化24】

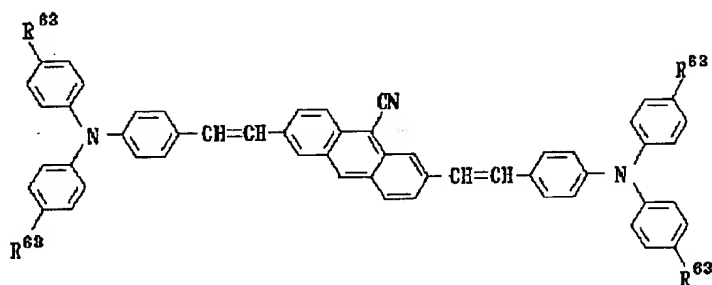
一般式 (21) :



(但し、前記一般式 (21) において、 R^{62} は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 2 5】

一般式 (22) :

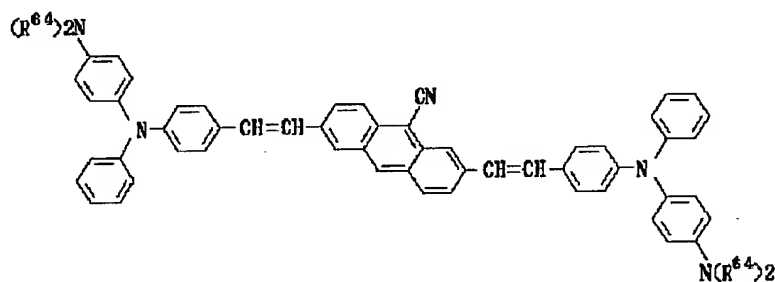


(但し、前記一般式 (22) において、 R^{63} は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ

基である。)

【化 2 6】

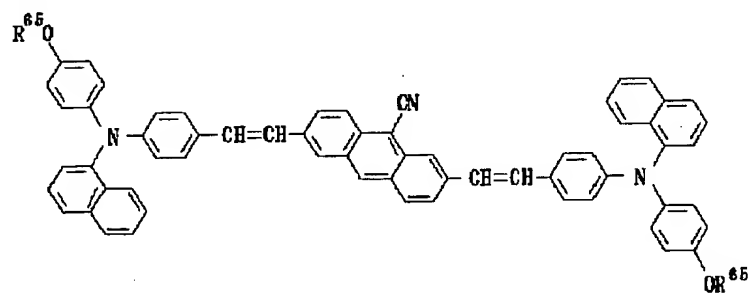
一般式 (23) :



(但し、前記一般式 (23) において、 R^{64} は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 2 7】

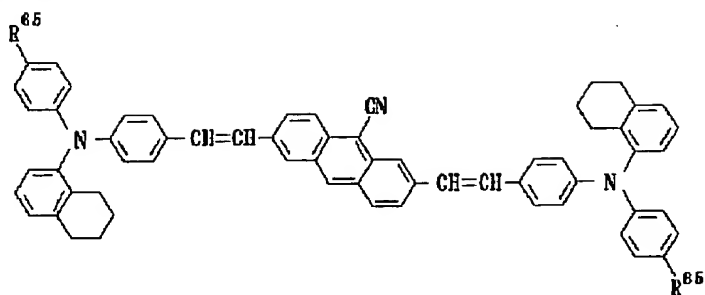
一般式 (24) :



(但し、前記一般式 (24) において、 R^{65} は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 2 8】

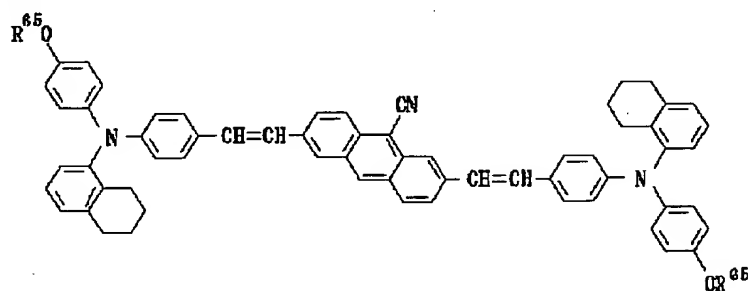
一般式 (24') :



(但し、前記一般式 (24') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化29】

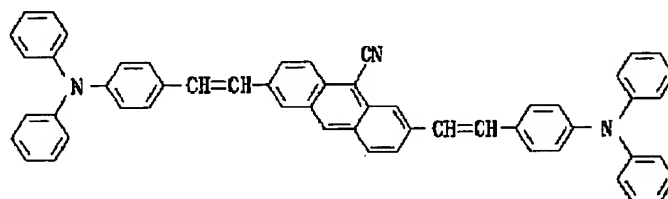
一般式 (24'') :



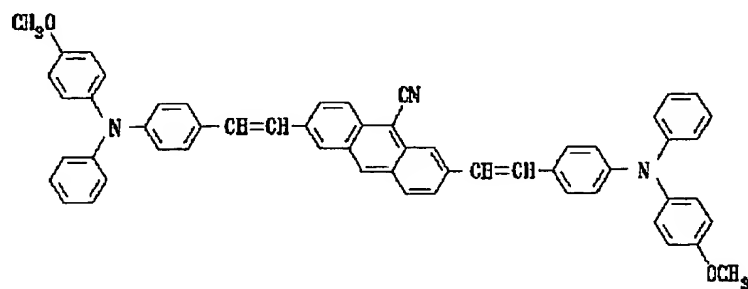
(但し、前記一般式 (24'') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【請求項9】 下記構造式 (25) - 1、(25) - 2、
(25) - 2'、(25) - 3、(25) - 4、
(25) - 5、(25) - 6、(25) - 6'、(2

構造式 (25) - 1 :



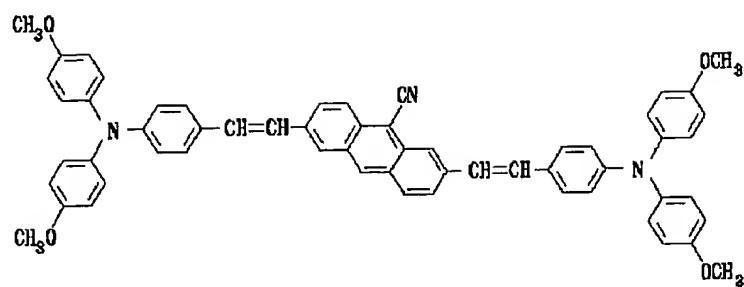
構造式 (25) - 2 :



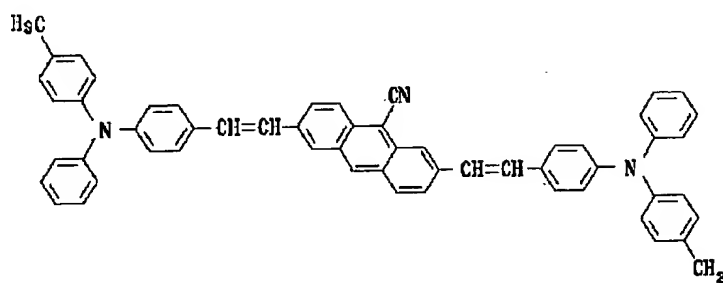
5) - 7、(25) - 8、(25) - 9、(25) - 10、
(25) - 10'、(25) - 10'' 又は (25) - 11
で表される、請求項1又は6に記載したビス (ア
ミノステリル) アントラセン化合物。

【化30】

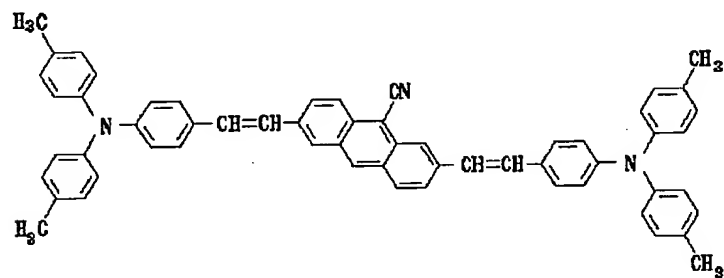
構造式 (25)-2' :



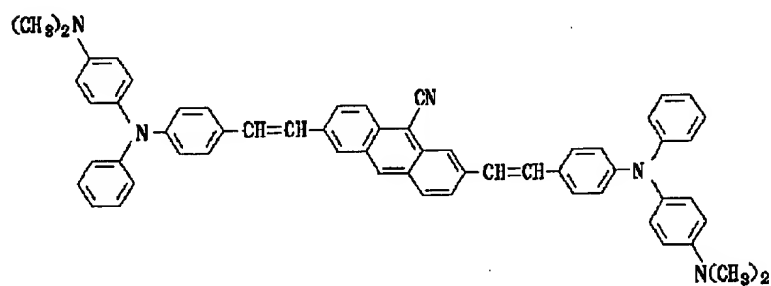
構造式 (25)-3 :



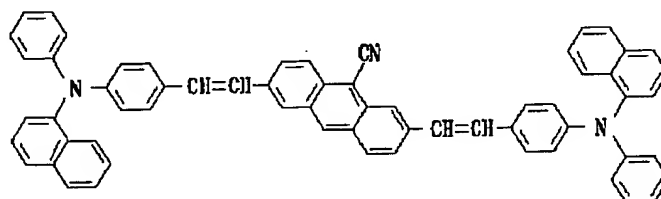
構造式 (25)-4 :



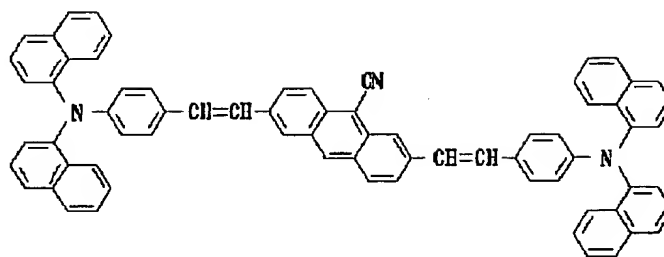
構造式 (25)-5 :



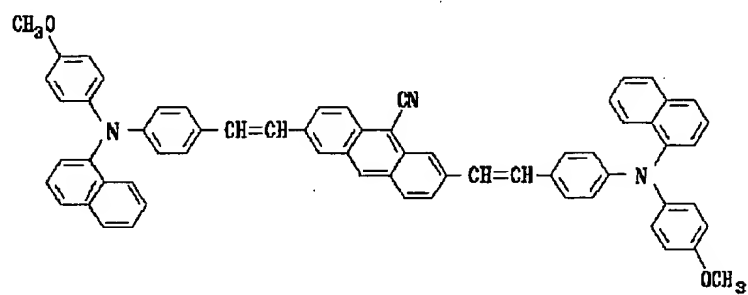
構造式 (25)-6 :



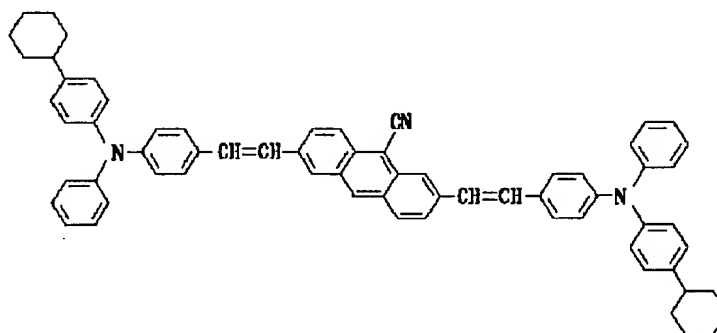
一般式 (25) - 6' :



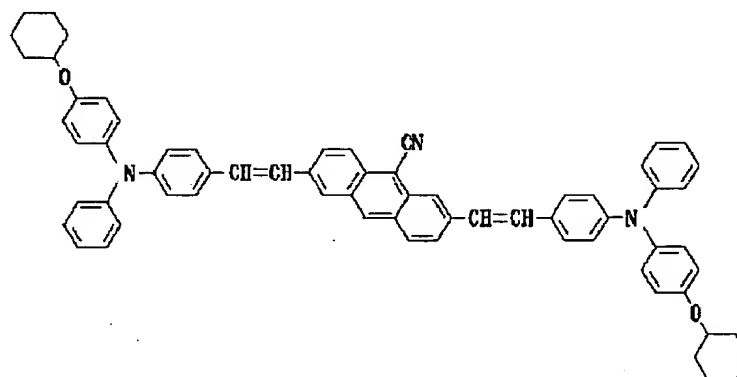
構造式 (25) - 7 :



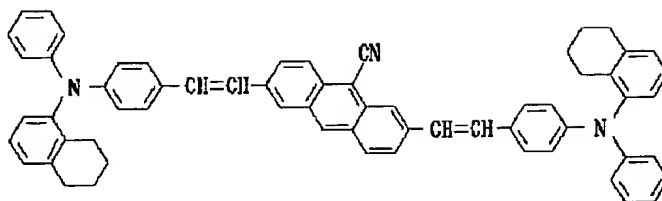
構造式 (25) - 8 :



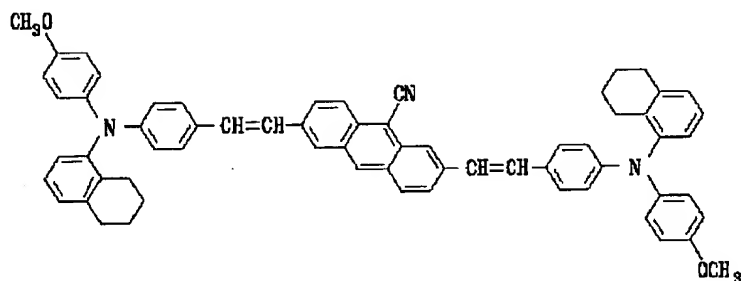
構造式 (25) - 9 :



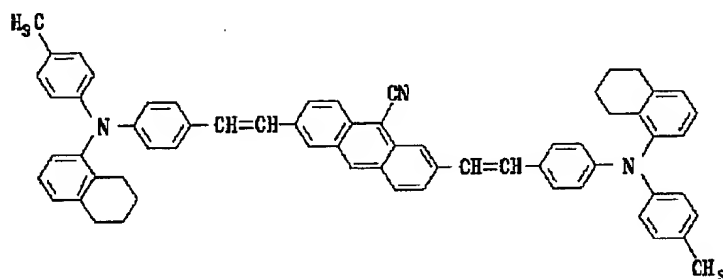
構造式 (25)-10 :



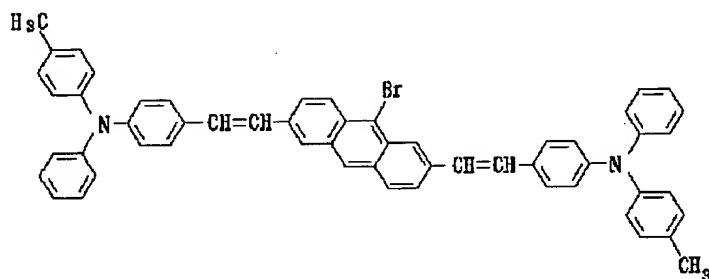
構造式 (25)-10' :



構造式 (25)-10'' :

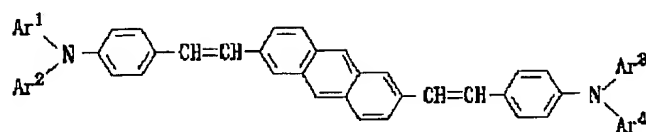


構造式 (25)-11 :



【請求項10】 下記一般式(26)で表されるビス
(アミノスチリル) アントラセン化合物。

一般式(26) :



【化31】

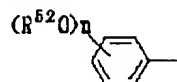
〔但し、前記一般式(26)において、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換

基を有する場合には下記一般式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')又は(12'')で表されるアリール基から選ばれた基であ

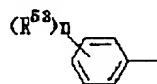
る。

【化32】

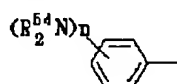
一般式(7) :



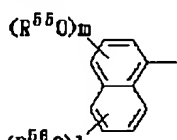
一般式(8) :



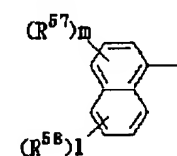
一般式(9) :



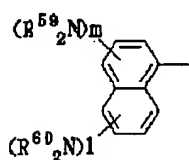
一般式(10) :



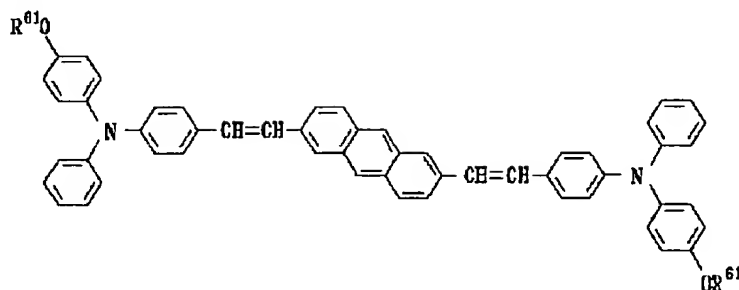
一般式(11) :



一般式(12) :

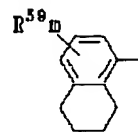


一般式(27) :

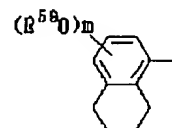


(但し、前記一般式(27)において、R⁶¹は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

一般式(12') :



一般式(12'') :



(但し、前記一般式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')及び(12'')において、R⁵²、R⁵³及びR⁵⁴は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰は互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは0～6の整数であり、mは0～3の整数であり、lは0～4の整数である。)

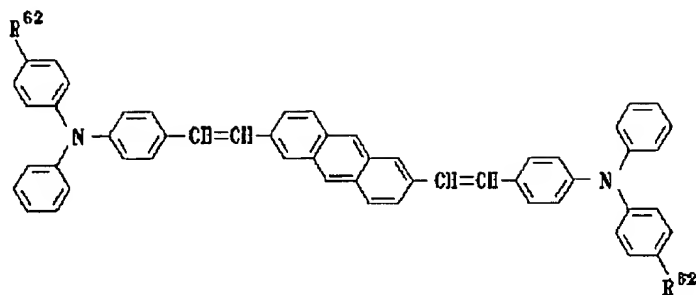
【請求項11】 前記R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰の炭素数が1～6である、請求項10に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物。

【請求項12】 下記一般式(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(31')又は(31'')で表される、請求項1又は10に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物。

【化33】

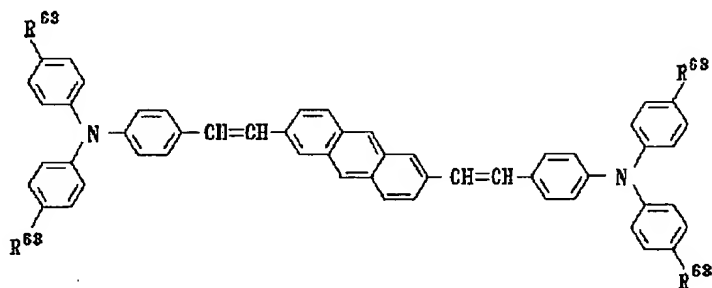
【化34】

一般式 (28) :



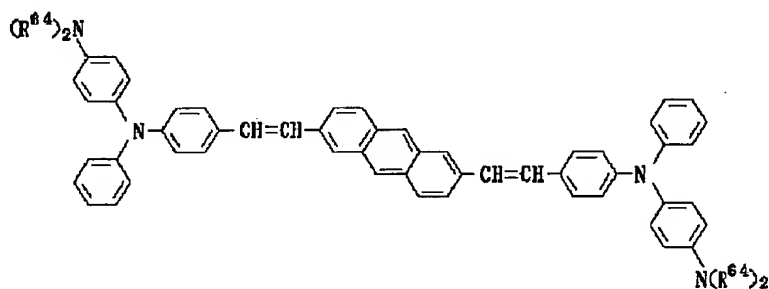
(但し、前記一般式 (28) において、 R^{62} は炭素数 1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化 35】

一般式 (29) :



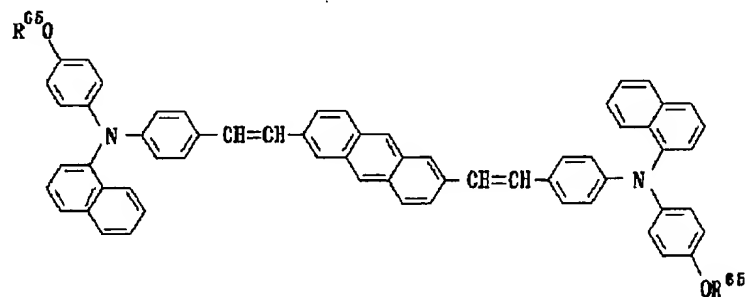
(但し、前記一般式 (29) において、 R^{63} は炭素数 1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ基である。) 【化 36】

一般式 (30) :



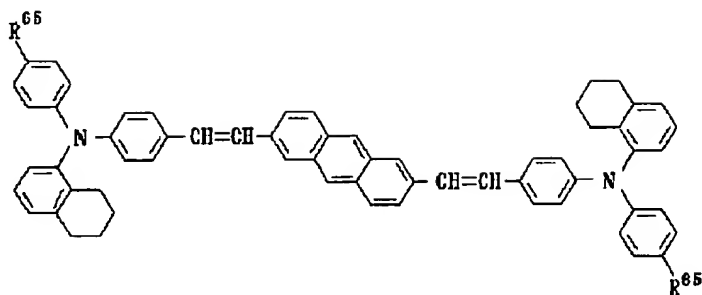
(但し、前記一般式 (30) において、 R^{64} は炭素数 1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化 37】

一般式 (31) :



(但し、前記一般式 (31) において、 R^{65} は炭素数 1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化 38】

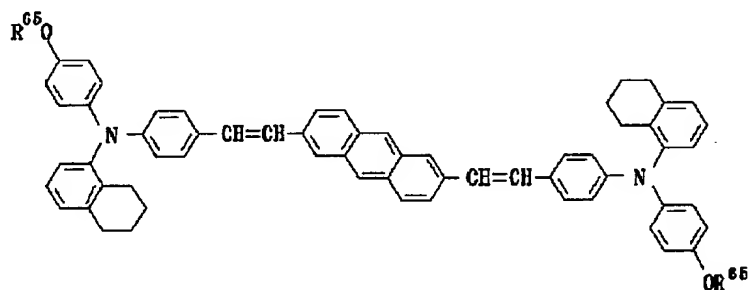
一般式 (31') :



(但し、前記一般式 (31') において、 R^{65} は炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 3 9】

一般式 (31'') :



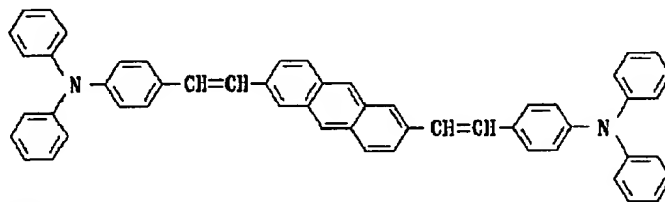
(但し、前記一般式 (31'') において、 R^{65} は炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【請求項 13】 下記構造式 (32)-1、(32)-2、(32)-2'、(32)-3、(32)-4、(32)-5、(32)-6、(32)-6'、(3

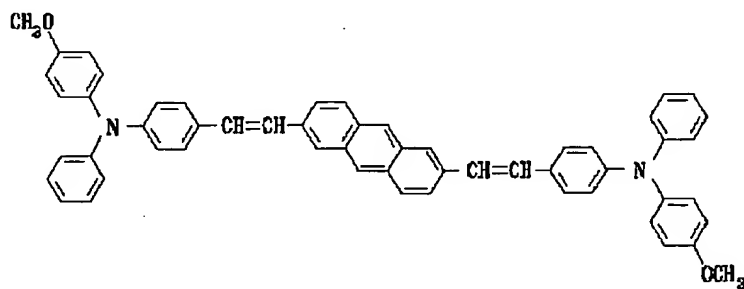
2)-7、(32)-8、(32)-9、(32)-10、(32)-10' 又は (32)-10'' で表される、請求項 1 又は 10 に記載したビス (アミノスチリル) アントラセン化合物。

【化 4 0】

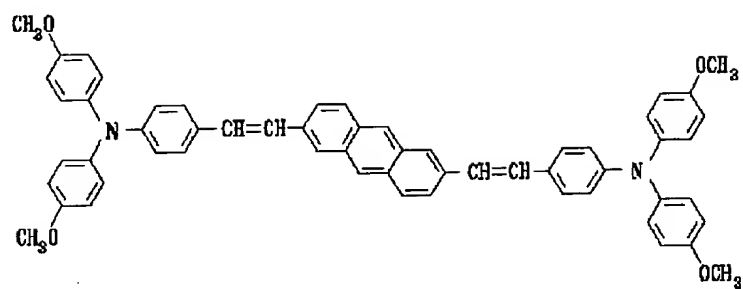
構造式 (32)-1 :



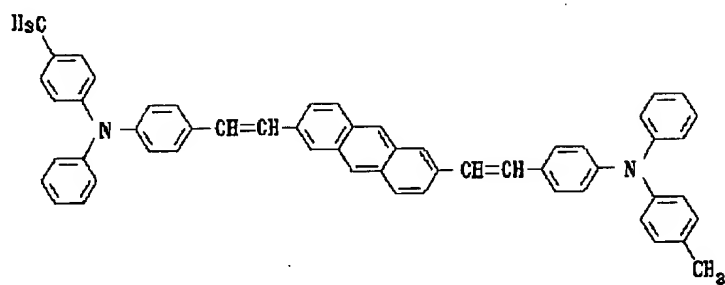
構造式 (32)-2 :



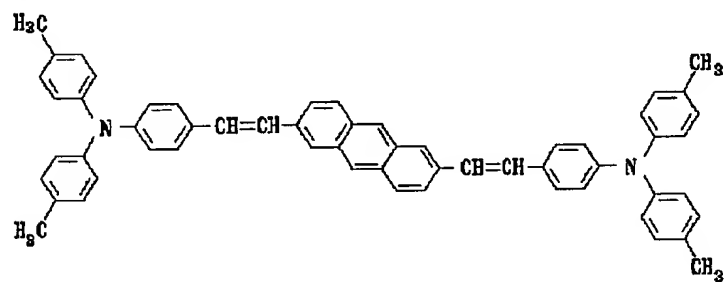
構造式 (32) - 2' :



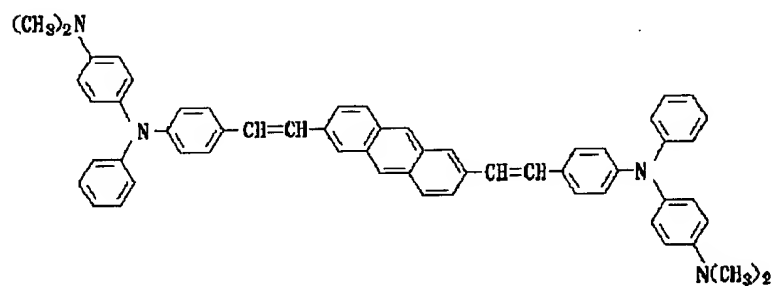
構造式 (32) - 3 :



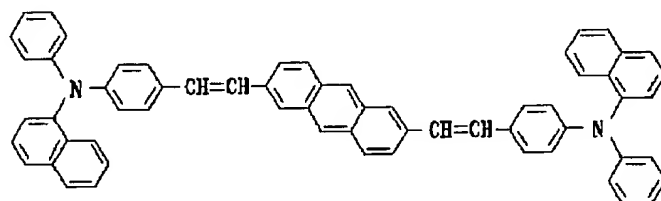
構造式 (32) - 4 :



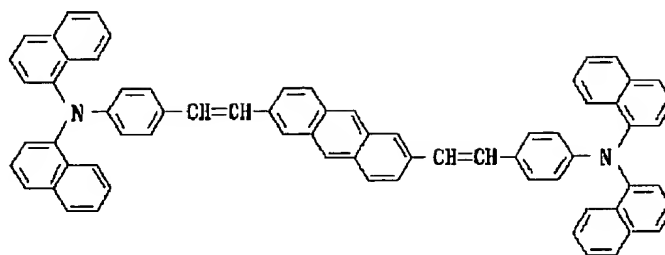
構造式 (32) - 5 :



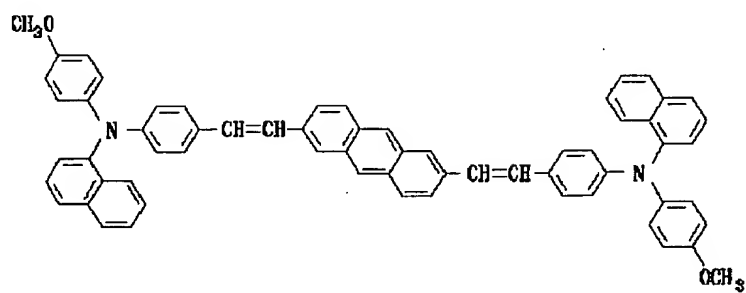
構造式 (32) - 6 :



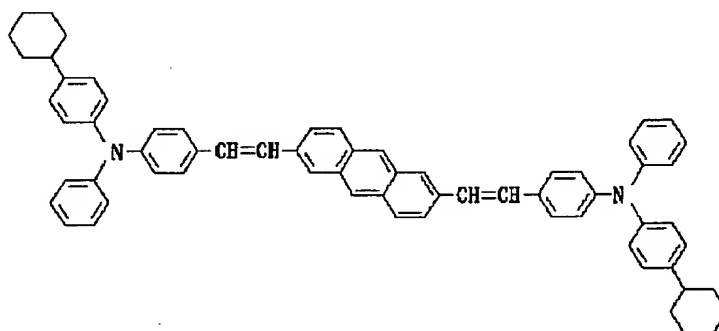
構造式 (32)-6 :



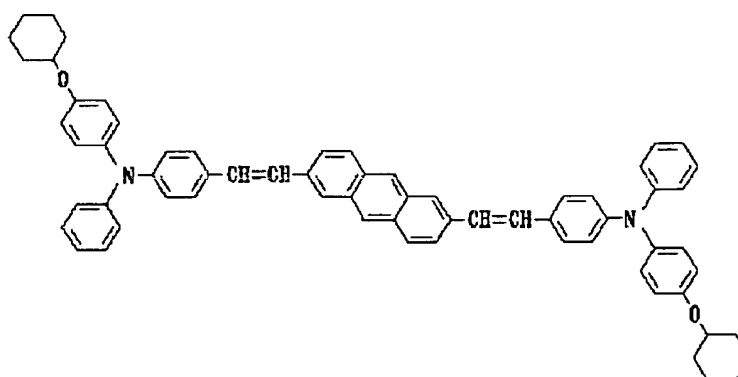
構造式 (32)-7 :



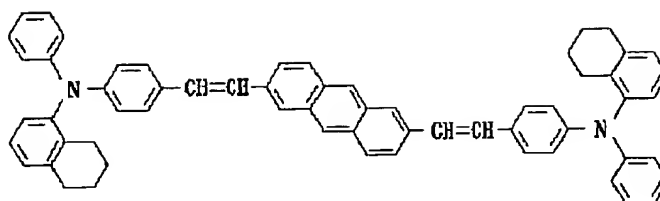
構造式 (32)-8 :



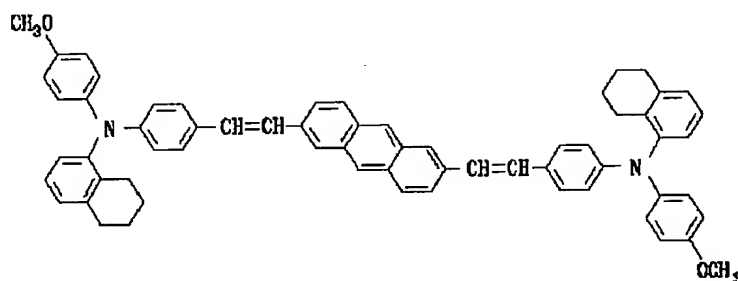
構造式 (32)-9 :



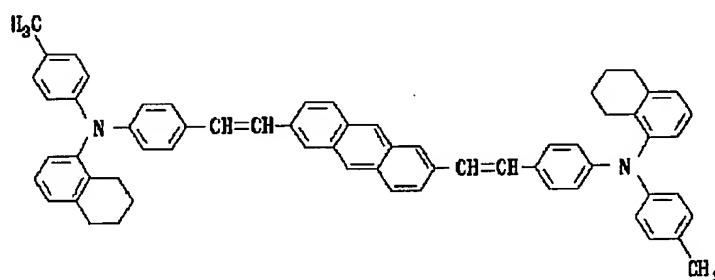
構造式 (32)-10:



構造式 (32)-10':



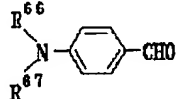
構造式 (32)-10'':



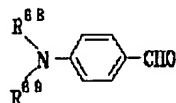
【請求項14】 下記一般式〔V〕又は〔VI〕で表される4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドの少なくとも1種と;下記一般式〔VII〕で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式〔VIII〕で表されるジホスホニウムと;を縮合させることによって、下記一般式〔I〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得る、ビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【化41】

一般式〔V〕:



一般式〔VI〕:

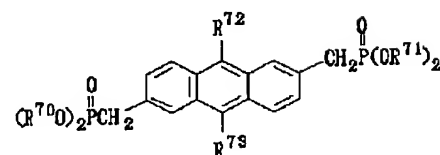


(但し、前記一般式〔V〕及び〔VI〕において、R⁶⁶及びR⁶⁷はそれぞれ、下記R¹、R²、R¹²、R¹³、R²³、R²⁴、R³⁴又はR³⁵に相当するアリール基であり、R⁶⁸及びR⁶⁹はそれぞれ、下記R³、R⁴、R¹⁴、R¹⁵、R²⁵、R²⁶、R³⁶又はR³⁷に相当するアリール基

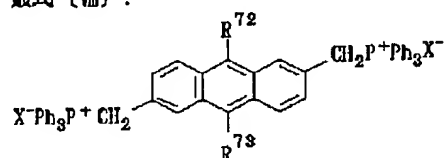
である。)

【化42】

一般式〔VII〕:



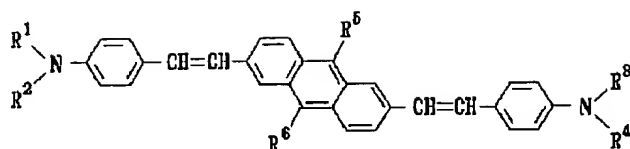
一般式〔VIII〕:



(但し、前記一般式〔VII〕及び〔VIII〕において、R⁷⁰及びR⁷¹はそれぞれ、互いに同一の又は異なる炭化水素基であり、R⁷²及びR⁷³はそれぞれ、下記R⁵、R⁶、R¹⁶、R¹⁷、R²⁷、R²⁸、R³⁸又はR³⁹に相当する基であり、Xはハロゲン原子である。)

【化43】

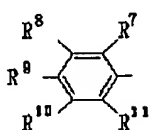
一般式(I) :



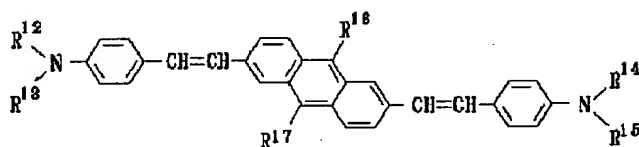
〔但し、前記一般式(I)において、R2及びR3は無置換のアリール基であり、R1及びR4は下記一般式(1)で表されるアリール基であり

【化44】

一般式(1) :



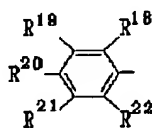
一般式(II) :



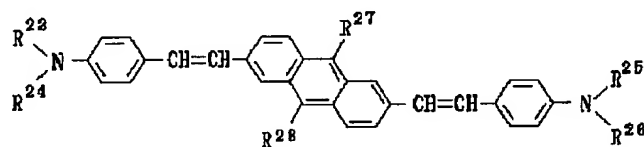
〔但し、前記一般式(II)において、R12、R13、R14及びR15は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式(2)で表されるアリール基であり

【化46】

一般式(2) :



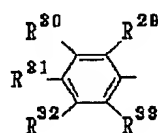
一般式(III) :



〔但し、前記一般式(III)において、R23、R24、R25及びR26は、少なくとも1つが下記一般式(3)で表わされるアリール基であり、残りが無置換のアリール基であり

【化48】

一般式(3) :



(但し、前記一般式(1)において、R7、R8、R9、R10及びR11は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。)、R5及びR6は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化45】

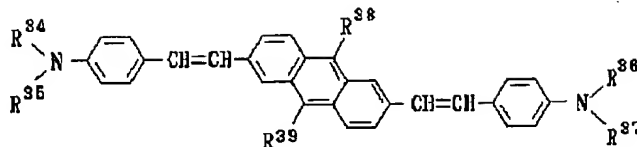
(但し、前記一般式(2)において、R18、R19、R20、R21及びR22は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。)、R16及びR17は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化47】

(但し、前記一般式(3)において、R29、R30、R31、R32及びR33は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基である。)、R27及びR28は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化49】

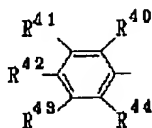
一般式〔IV〕：



〔但し、前記一般式〔IV〕において、 R^{35} 及び R^{36} は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（4）で表されるアリール基であり

【化50】

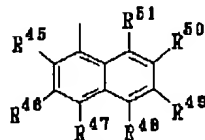
一般式（4）：



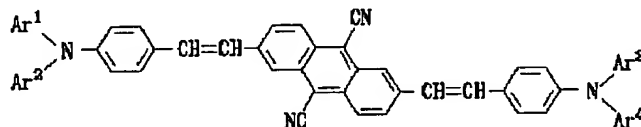
〔但し、前記一般式（4）において、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、又はそれらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。）、 R^{45} 及び R^{46} は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（5）で表されるアリール基であり

【化51】

一般式（5）：



一般式（6）：



〔但し、前記一般式（6）において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換基を有する場合には下記一般式（7）、（8）、（9）、（10）、（11）、（12）、（12'）又は（12''）で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化53】

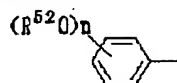
〔但し、前記一般式（5）において、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 及び R^{50} は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、又はそれらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭化水素基、又は炭化水素アミノ基である。）、 R^{51} 及び R^{52} は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【請求項15】 前記縮合をウィッティヒ-ホーナー(Wittig-Horner)反応又はウィッティヒ(Wittig)反応によって行い、前記ジホスホン酸エステル及び／又は前記ジホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記4-（N，N-ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドとを縮合させる、請求項14に記載した、ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

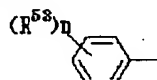
【請求項16】 下記一般式（6）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得るに際し

【化52】

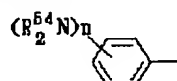
一般式 (7) :



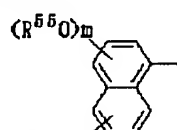
一般式 (8) :



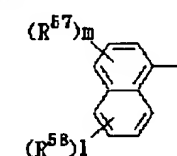
一般式 (9) :



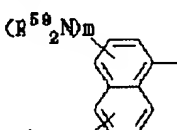
一般式 (10) :



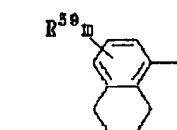
一般式 (11) :



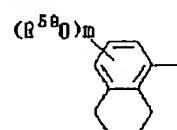
一般式 (12) :



一般式 (12') :



一般式 (12'') :

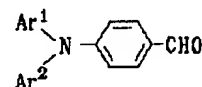


(但し、前記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 及び (12'') において、R⁵²、R⁵³ 及び R⁵⁴ は炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹ 及び R⁶⁰ は互いに同一の又は異なる炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、n は 0~6 の整数であり、m は 0~3 の整数であり、l は 0~4 の整数である。)」、下記一般式 (33) 又は (34) で

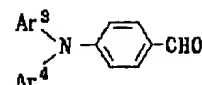
表される 4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドの少なくとも 1 種と; 下記一般式 (35) で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式 (36) で表されるジホスホニウムと; を縮合させる、請求項 14 に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【化 5 4】

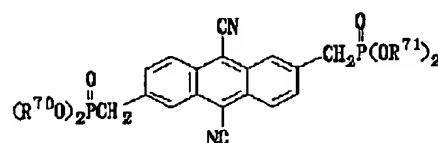
一般式 (33) :



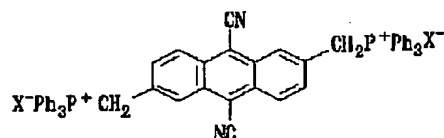
一般式 (34) :



一般式 (35) :



一般式 (36) :



(但し、前記一般式 (33)、(34)、(35) 及び (36) において、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、R⁷⁰、R⁷¹ 及び X は前記したものと同一である。)

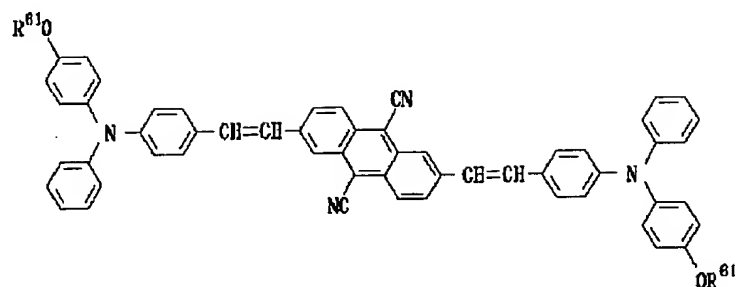
【請求項 17】 前記 R⁷⁰ 及び R⁷¹ を炭素数 1~4 の飽和炭化水素基とする、請求項 16 に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【請求項 18】 前記 R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹ 及び R⁶⁰ の炭素数を 0~6 とする、請求項 16 に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【請求項 19】 下記一般式 (13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(17') 又は (17'') で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得る、請求項 14 又は 16 に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【化 5 5】

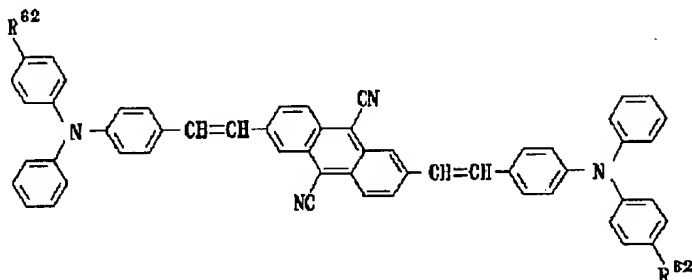
一般式 (13) :



(但し、前記一般式 (13) において、R⁶¹は炭素数 1
～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 5 6】

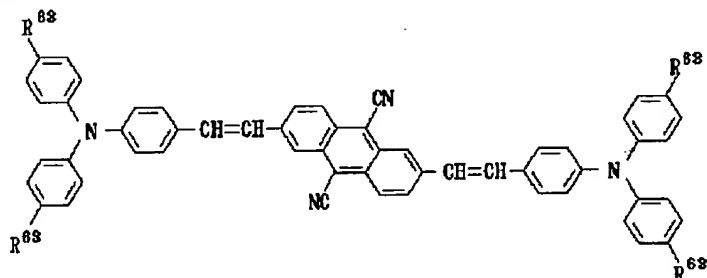
一般式 (14) :



(但し、前記一般式 (14) において、R⁶²は炭素数 1
～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 5 7】

一般式 (15) :

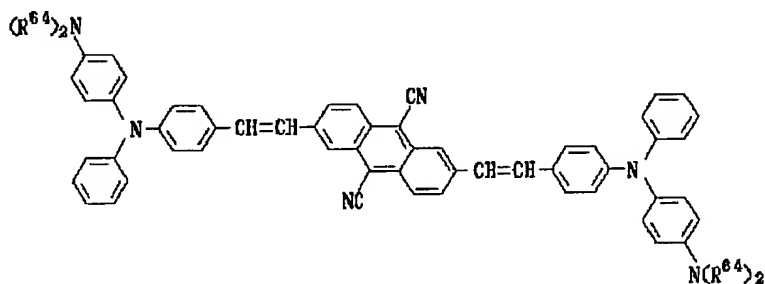


(但し、前記一般式 (15) において、R⁶³は炭素数 1
～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ

基である。)

【化 5 8】

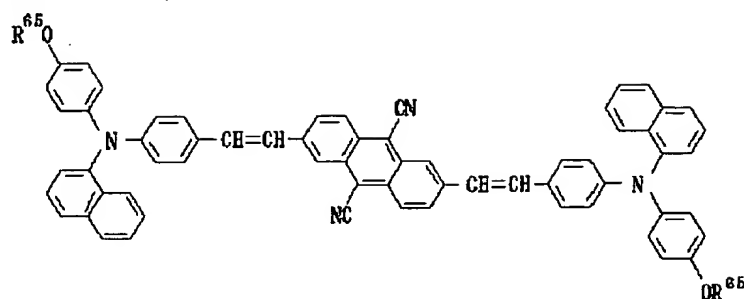
一般式 (16) :



(但し、前記一般式 (16) において、R⁶⁴は炭素数 1
～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 5 9】

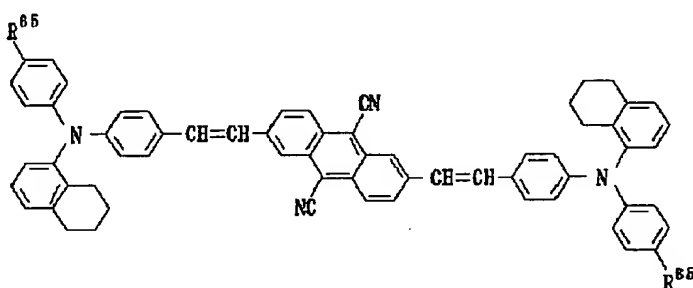
一般式 (17) :



(但し、前記一般式 (17) において、R⁶⁵は炭素数1
～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化60】

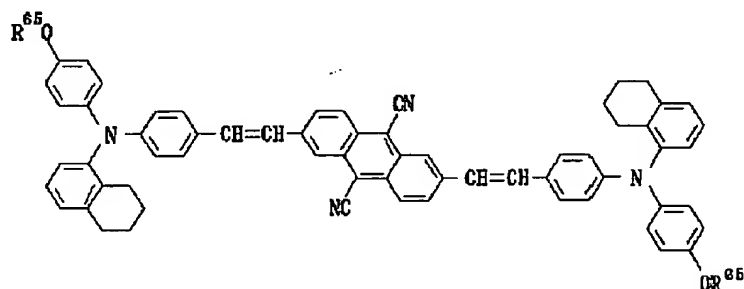
一般式 (17') :



(但し、前記一般式 (17') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化61】

一般式 (17'') :



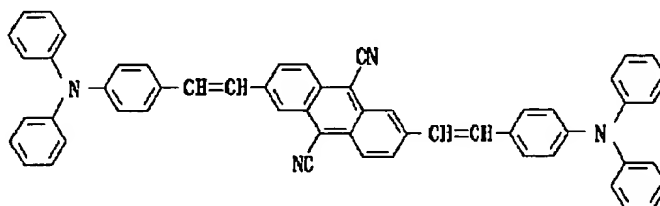
(但し、前記一般式 (17'') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【請求項20】 下記構造式 (18) - 1、(18) - 2、(18) - 2'、(18) - 3、(18) - 4、(18) - 5、(18) - 6、(18) - 6'、(18) - 7、(18) - 8、(18) - 9、(18) - 10、(18) - 10'、(18) - 10'' 又は (18) - 11で表されるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物を得る、請求項14又は16に記載したビス (アミノスチリル) アントラセン化合物の製造方法。

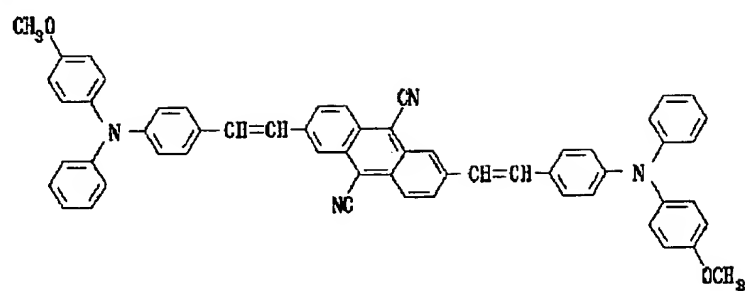
0、(18) - 10'、(18) - 10'' 又は (18) - 11で表されるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物を得る、請求項14又は16に記載したビス (アミノスチリル) アントラセン化合物の製造方法。

【化62】

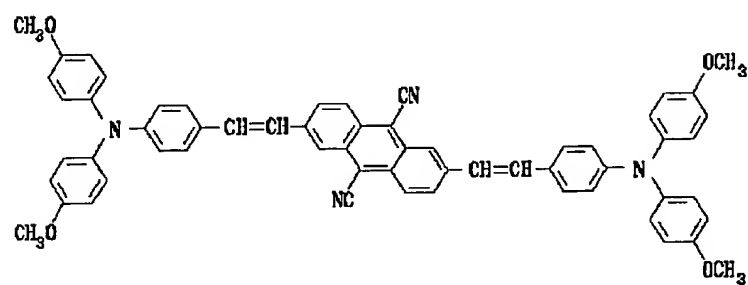
構造式 (18) - 1 :



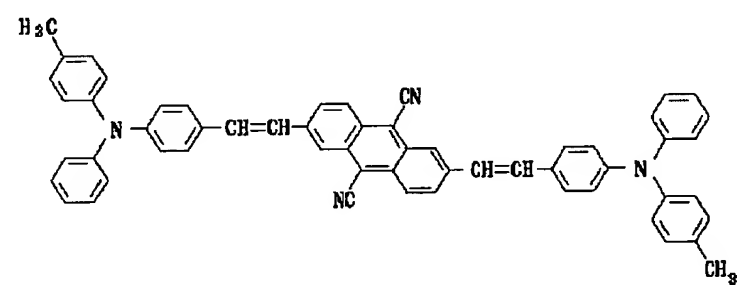
構造式 (18)- 2 :



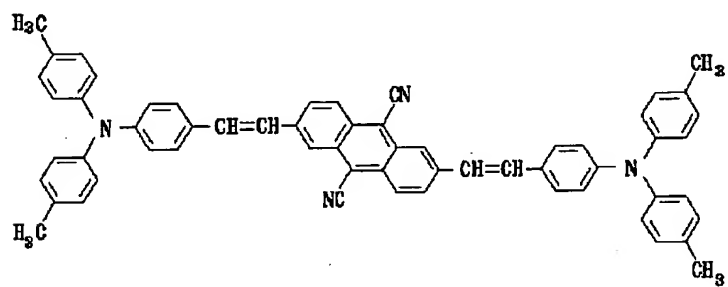
構造式 (18)- 2' :



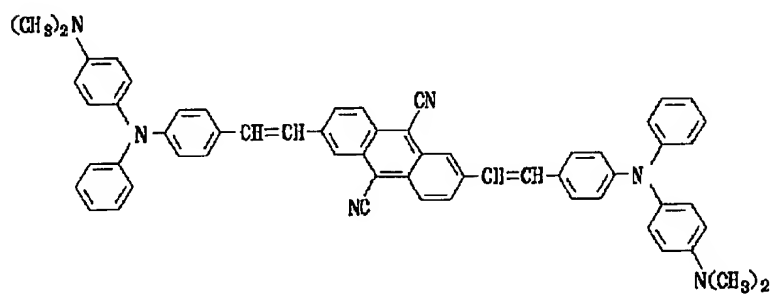
構造式 (18)- 3 :



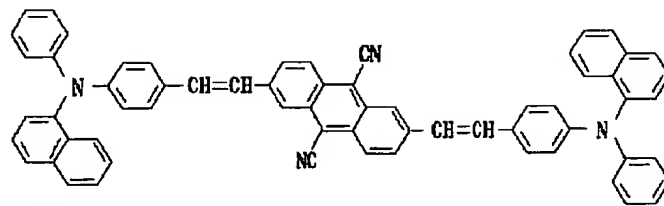
構造式 (18)- 4 :



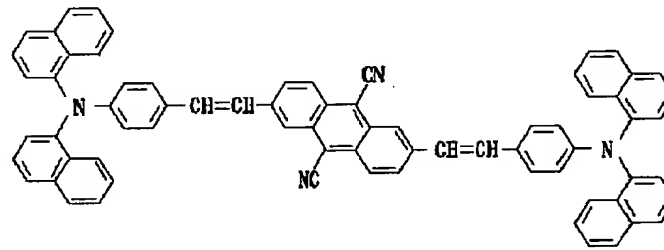
構造式 (18)- 5 :



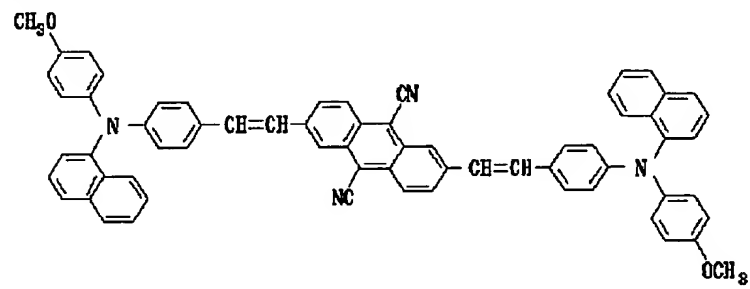
構造式 (18) - 6 :



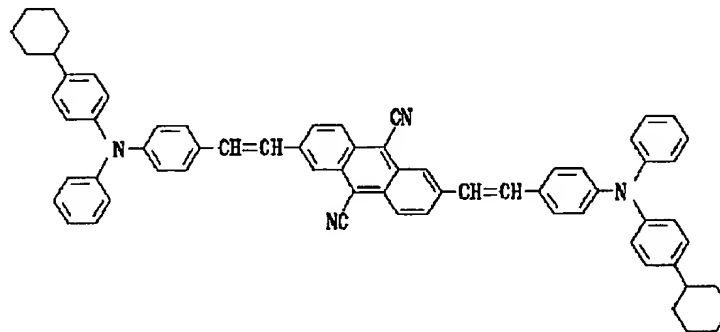
一般式 (18) - 6' :



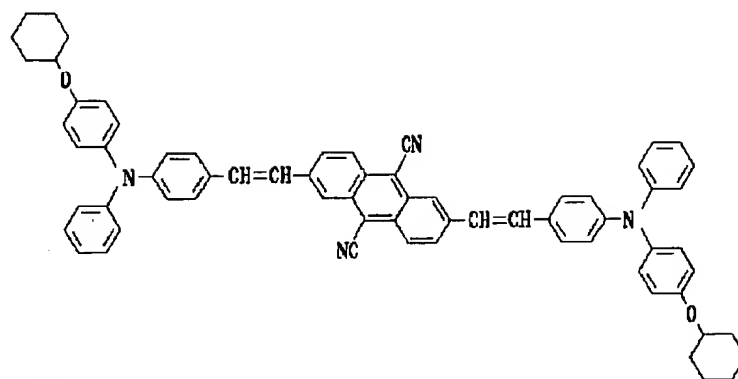
構造式 (18) - 7 :



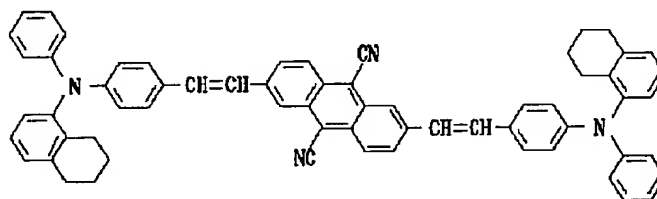
構造式 (18) - 8 :



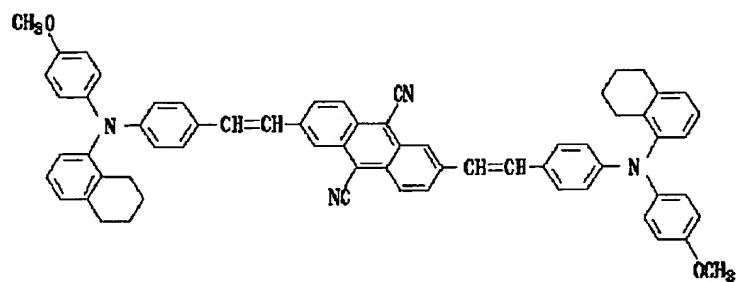
構造式 (18)-9 :



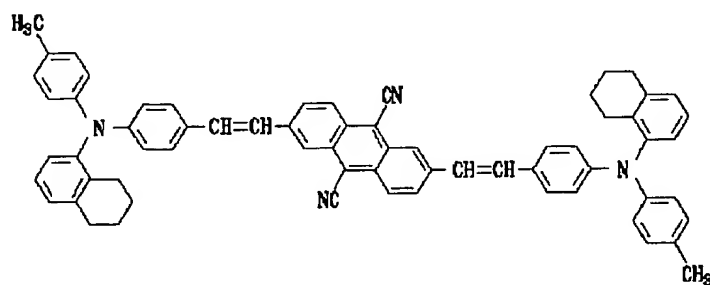
構造式 (18)-10 :



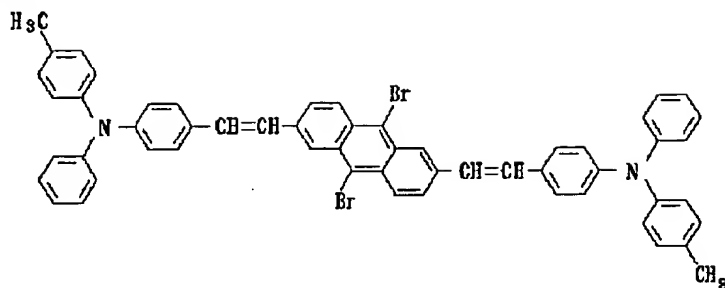
構造式 (18)-10' :



構造式 (18)-10'' :

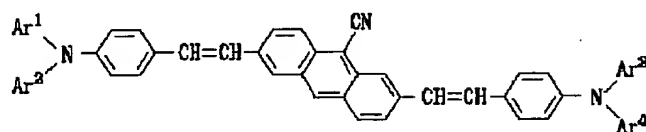


構造式 (18)-11:



【請求項 21】 下記一般式 (19) で表されるビス
(アミノスチリル) アントラセン化合物を得るに際し
一般式 (19) :

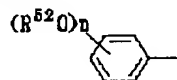
【化 6 3】



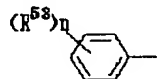
(但し、前記一般式 (19) において、Ar¹、Ar²、Ar³ 及び Ar⁴ はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換基を有する場合には下記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 又は (12'') で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化 6 4】

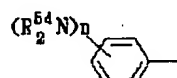
一般式 (7) :



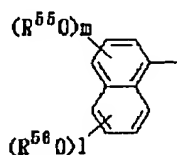
一般式 (8) :



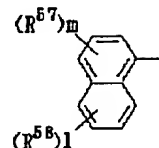
一般式 (9) :



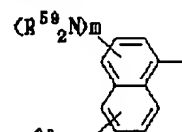
一般式 (10) :



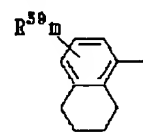
一般式 (11) :



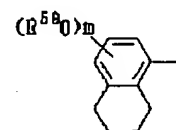
一般式 (12) :



一般式 (12') :



一般式 (12'') :

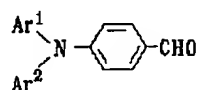


(但し、前記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 及び (12'') において、R⁵²、R⁵³ 及び R⁵⁴ は炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹ 及び R⁶⁰ は互いに同一の又は異なる炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、n は 0~6 の整数であり、m は 0~3 の整数であり、l は 0~4 の整数である。)」、下記一般式 (33) 又は (34) で表される 4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアル

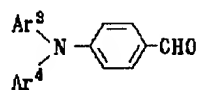
デヒドの少なくとも1種と；下記一般式(37)で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式(38)で表されるジホスホニウムと；を縮合させる、請求項14に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【化65】

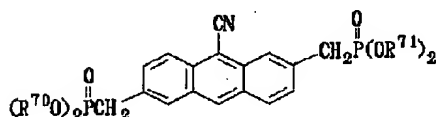
一般式(38)：



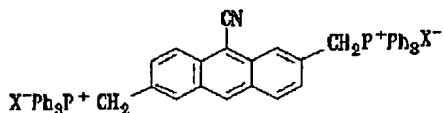
一般式(34)：



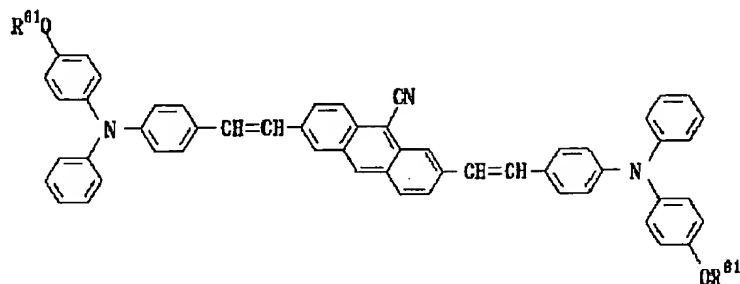
一般式(37)：



一般式(38)：



一般式(20)：



(但し、前記一般式(20)において、R⁶¹は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

(但し、前記一般式(33)、(34)、(37)及び(38)において、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、R⁷⁰、R⁷¹及びXは前記したものと同じである。)

【請求項22】 前記R⁷⁰及びR⁷¹を炭素数1～4の飽和炭化水素基とする、請求項21に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

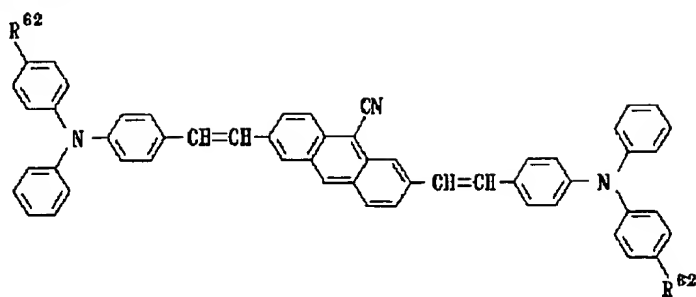
【請求項23】 前記R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰の炭素数を0～6とする、請求項21に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【請求項24】 下記一般式(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(24')又は(24'')で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得る、請求項14又は21に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【化66】

【化67】

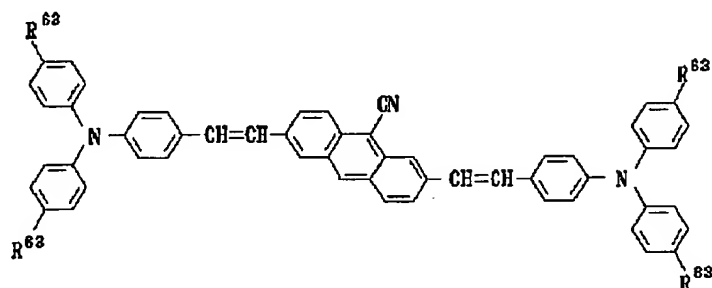
一般式 (21) :



(但し、前記一般式 (21) において、 R^{62} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 6 8】

一般式 (22) :

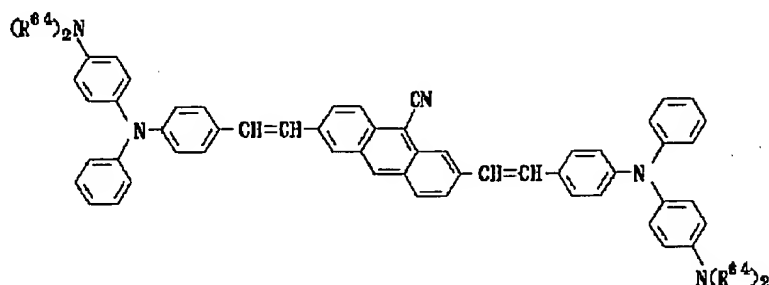


(但し、前記一般式 (22) において、 R^{63} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ

基である。)

【化 6 9】

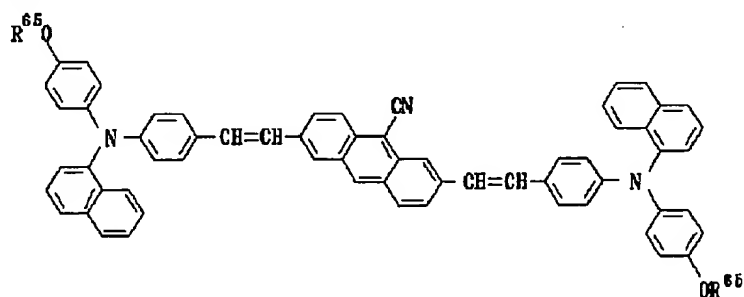
一般式 (23) :



(但し、前記一般式 (23) において、 R^{64} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 7 0】

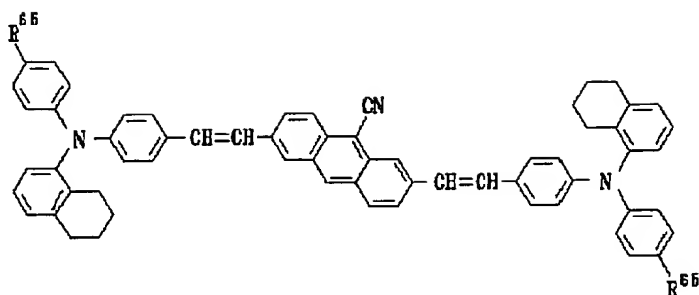
一般式 (24) :



(但し、前記一般式 (24) において、 R^{65} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 7 1】

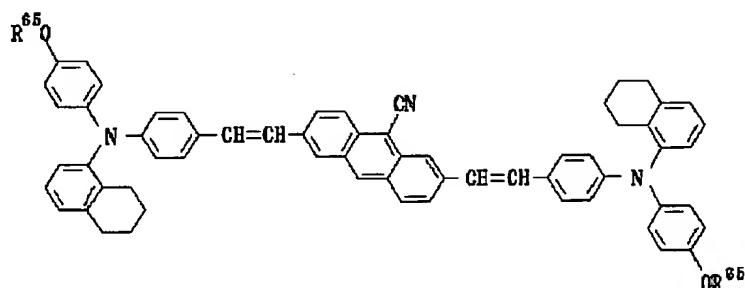
一般式 (24') :



(但し、前記一般式 (24') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化72】

一般式 (24'') :



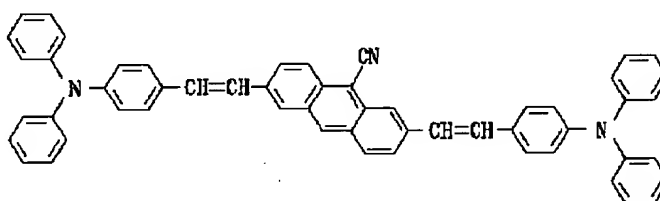
(但し、前記一般式 (24'') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【請求項25】 下記構造式 (25) - 1、(25) - 2、(25) - 2'、(25) - 3、(25) - 4、(25) - 5、(25) - 6、(25) - 6'、(25) - 7、(25) - 8、(25) - 9、(25) - 1

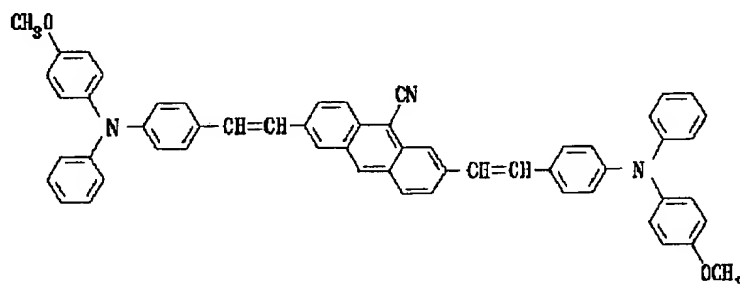
0、(25) - 10'、(25) - 10'' 又は (25) - 11で表されるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物を得る、請求項14又は21に記載したビス (アミノスチリル) アントラセン化合物の製造方法。

【化73】

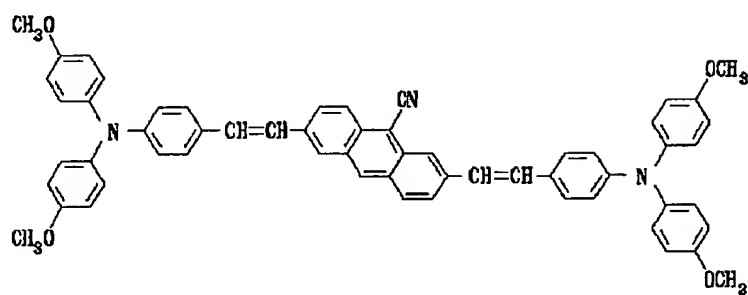
構造式 (25) - 1 :



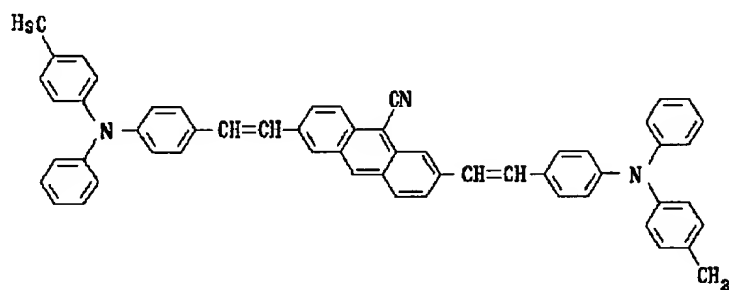
構造式 (25) - 2 :



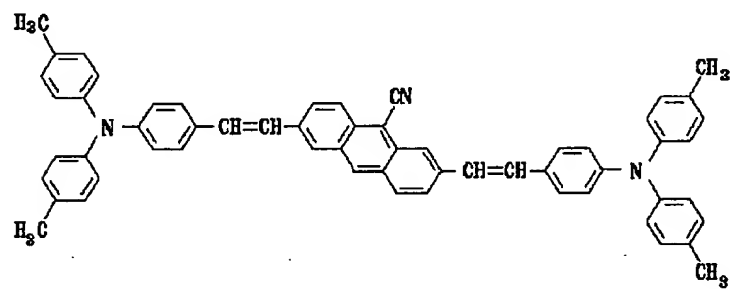
構造式 (25)- 2' :



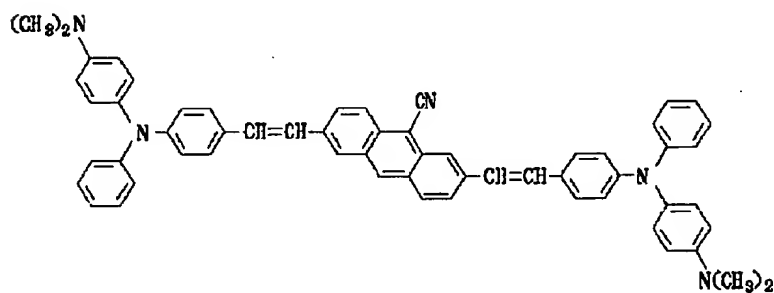
構造式 (25)- 3 :



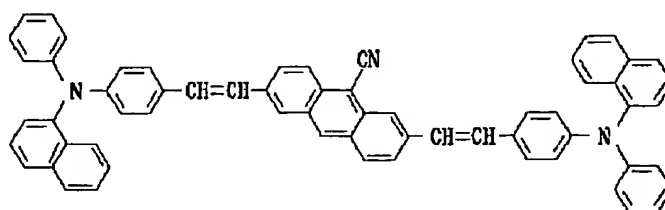
構造式 (25)- 4 :



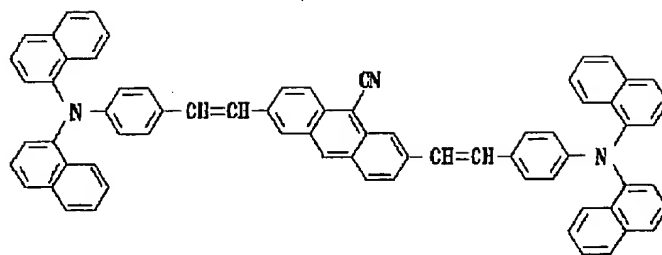
構造式 (25)- 5 :



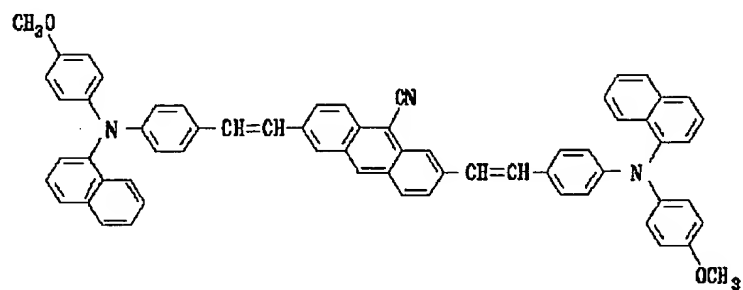
構造式 (25)- 6 :



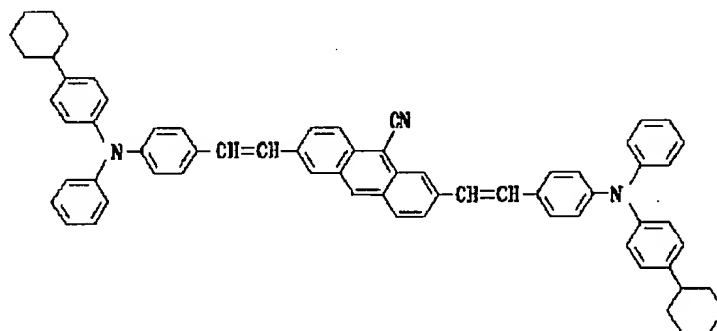
一般式 (25) - 6' :



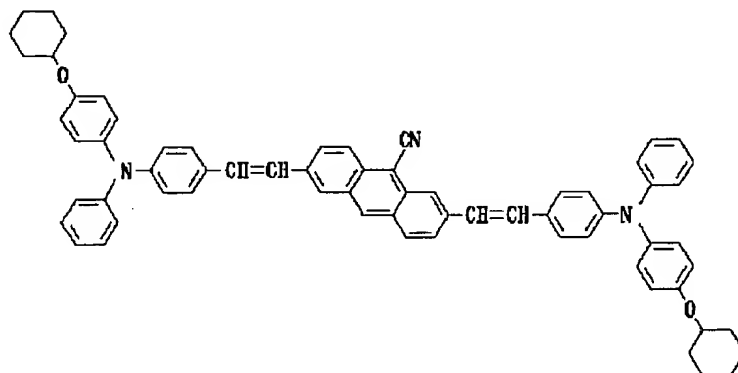
構造式 (25) - 7 :



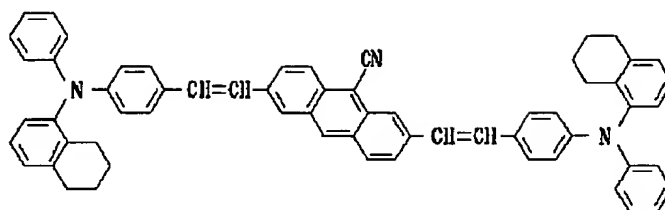
構造式 (25) - 8 :



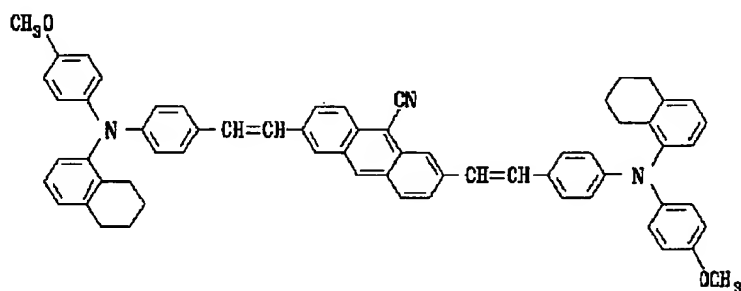
構造式 (25) - 9 :



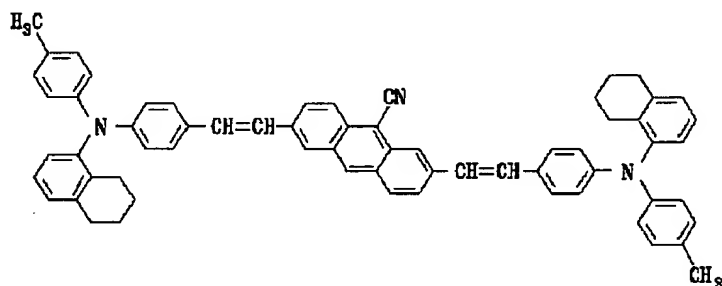
構造式 (25)-10 :



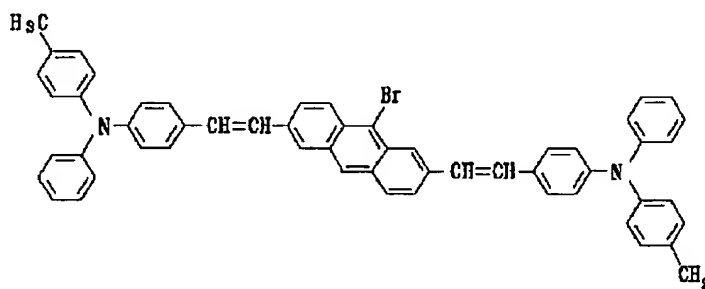
構造式 (25)-10' :



構造式 (25)-10'' :

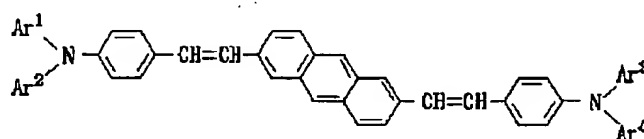


構造式 (25)-11 :



【請求項 26】 下記一般式 (26) で表されるビス
(アミノスチリル) アントラセン化合物を得るに際し
一般式 (26) :

【化 7 4】



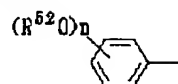
〔但し、前記一般式 (26) において、Ar¹、Ar²、Ar³ 及び Ar⁴ はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換

基を有する場合には下記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 又は (12'') で表されるアリール基から選ばれた基であ

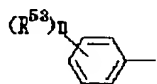
る。

【化75】

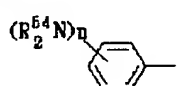
一般式(7) :



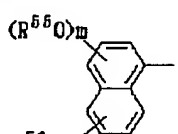
一般式(8) :



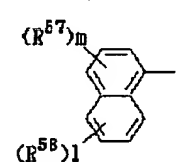
一般式(9) :



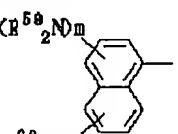
一般式(10) :



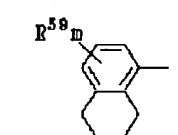
一般式(11) :



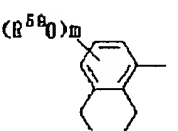
一般式(12) :



一般式(12') :



一般式(12'') :

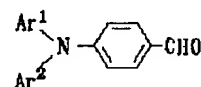


(但し、前記一般式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')及び(12'')において、R52、R53及びR54は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R55、R56、R57、R58、R59及びR60は互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは0~6

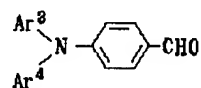
の整数であり、mは0~3の整数であり、1は0~4の整数である。)」、下記一般式(33)又は(34)で表される4-(N,N-ジアルキルアミノ)ベンズアルデヒドの少なくとも1種と；下記一般式(39)で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式(40)で表されるジホスホニウムと；を縮合させる、請求項14に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【化76】

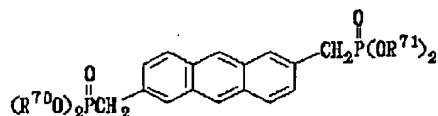
一般式(33) :



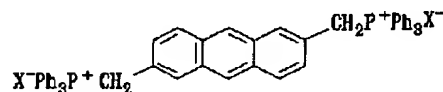
一般式(34) :



一般式(39) :



一般式(40) :



(但し、前記一般式(33)、(34)、(39)及び(40)において、Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、R70、R71及びXは前記したものと同じである。)

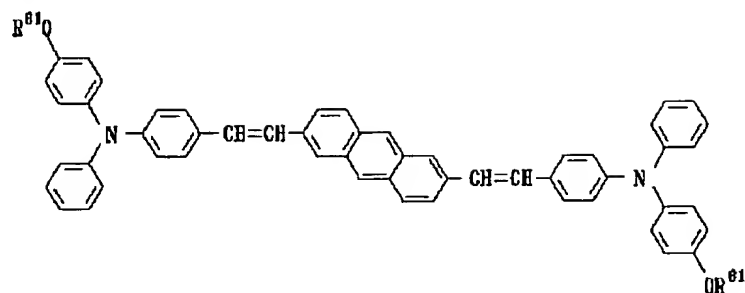
【請求項27】 前記R70及びR71を炭素数1~4の飽和炭化水素基とする、請求項26に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【請求項28】 前記R52、R53、R54、R55、R56、R57、R58、R59及びR60の炭素数を1~6とする、請求項26に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【請求項29】 下記一般式(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(31')又は(31'')で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得る、請求項14又は26に記載したビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の製造方法。

【化77】

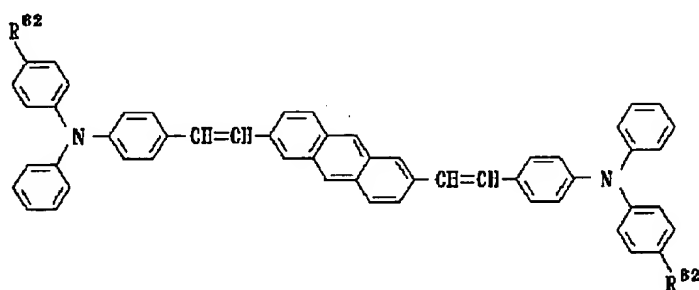
一般式 (27) :



(但し、前記一般式 (27) において、R⁶¹は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 7 8】

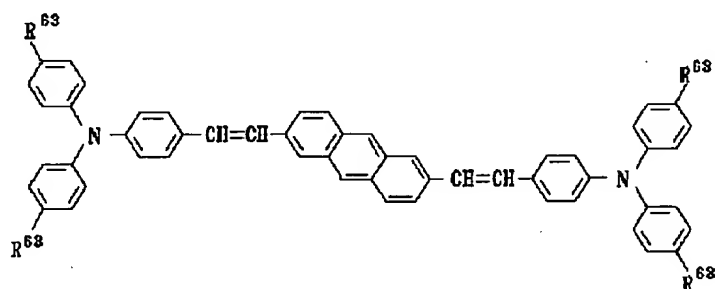
一般式 (28) :



(但し、前記一般式 (28) において、R⁶²は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 7 9】

一般式 (29) :

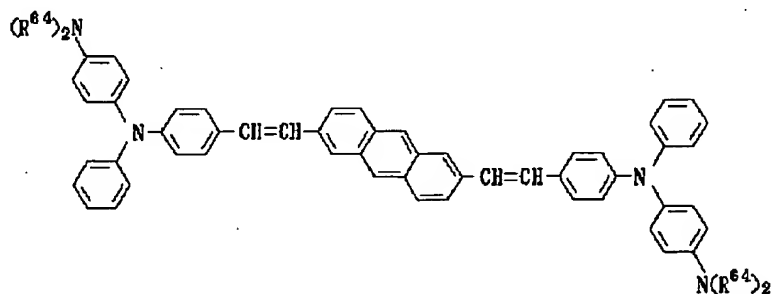


(但し、前記一般式 (29) において、R⁶³は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ

基である。)

【化 8 0】

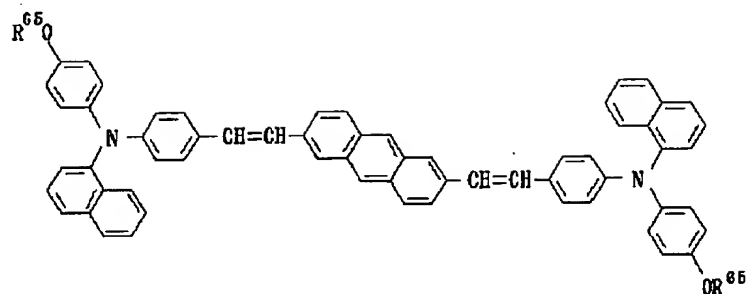
一般式 (30) :



(但し、前記一般式 (30) において、R⁶⁴は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 8 1】

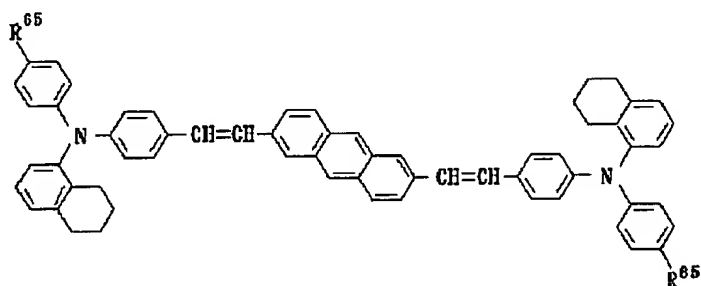
一般式 (31) :



(但し、前記一般式 (31) において、R⁶⁵は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 8 2】

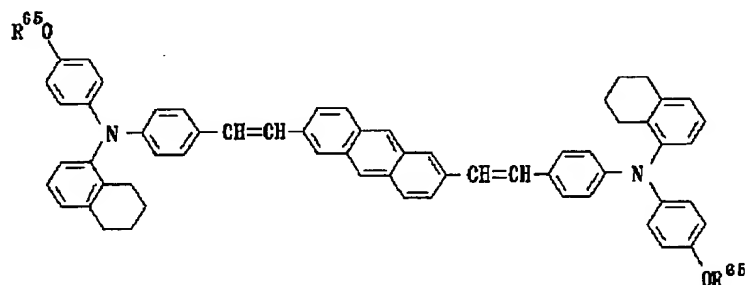
一般式 (31') :



(但し、前記一般式 (31') において、R⁶⁵は炭素数
1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 8 3】

一般式 (31'') :



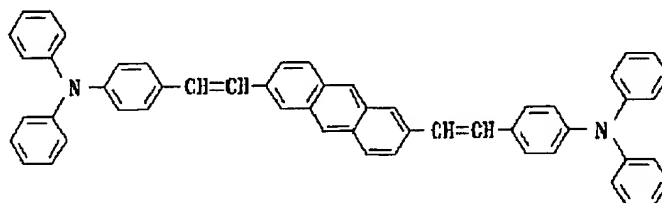
(但し、前記一般式 (31'') において、R⁶⁵は炭素数
1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【請求項 30】 下記構造式 (32) - 1、(32) - 2、(32) - 2'、(32) - 3、(32) - 4、(32) - 5、(32) - 6、(32) - 6'、(32) - 7、(32) - 8、(32) - 9、(32) - 10、(32) - 10'、又は (32) - 10'' で表されるビス (アミノスチリル) アントラセン化合物を得る、請求項 14 又は 26 に記載したビス (アミノスチリル) アントラセン化合物の製造方法。

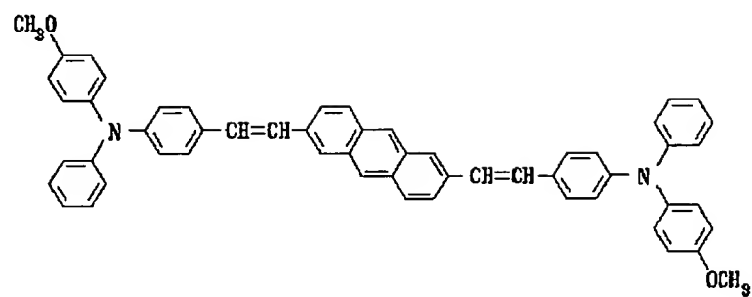
0、(32) - 10' 又は (32) - 10'' で表される
ビス (アミノスチリル) アントラセン化合物を得る、請
求項 14 又は 26 に記載したビス (アミノスチリル) ア
ントラセン化合物の製造方法。

【化 8 4】

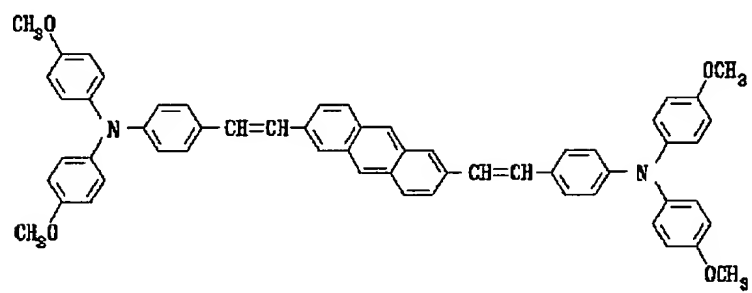
構造式 (32) - 1 :



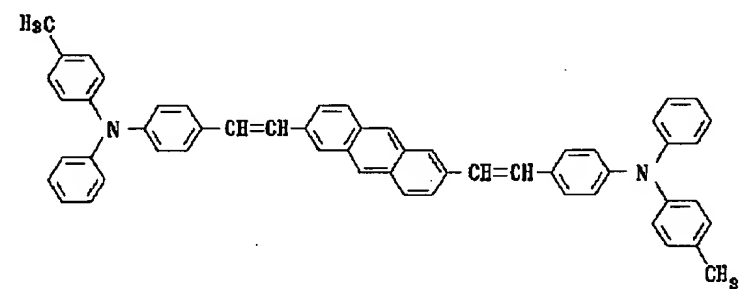
構造式 (32) - 2 :



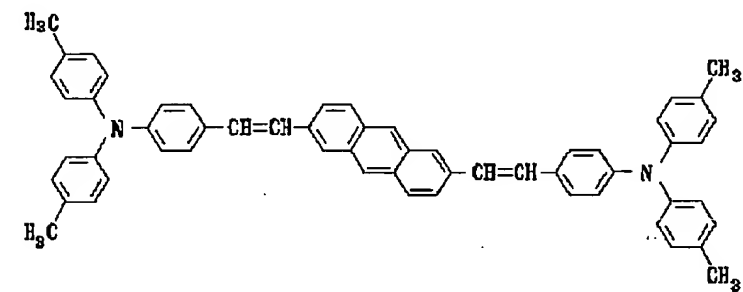
構造式 (32) - 2' :



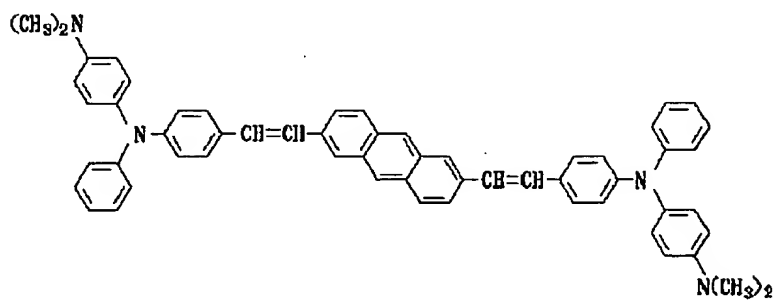
構造式 (32) - 3 :



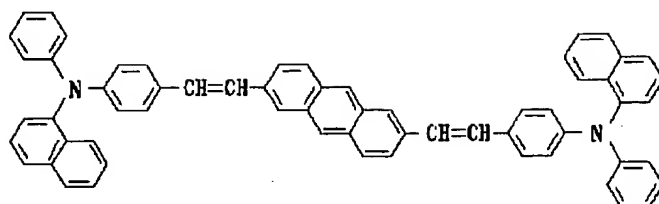
構造式 (32) - 4 :



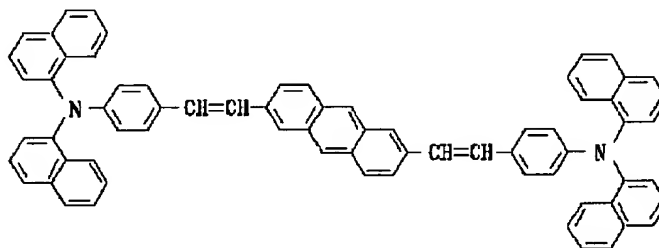
構造式 (32) - 5 :



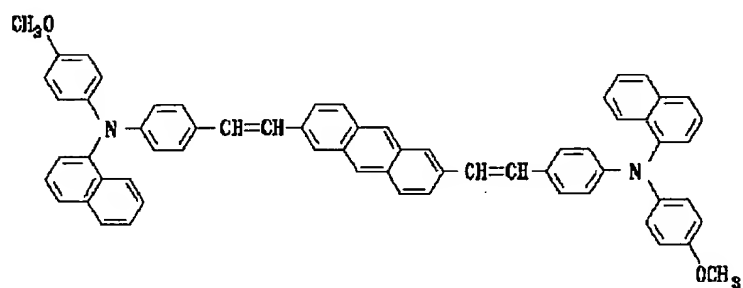
構造式 (32)-6 :



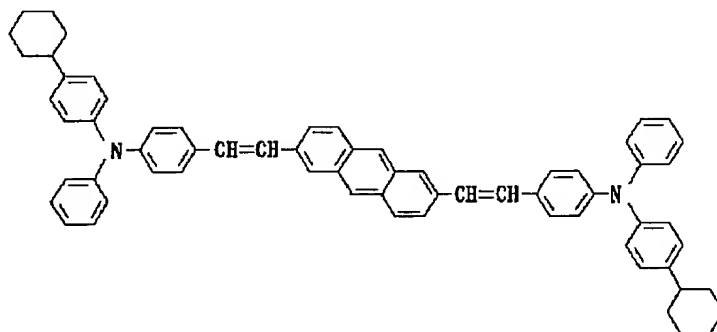
構造式 (32)-6' :



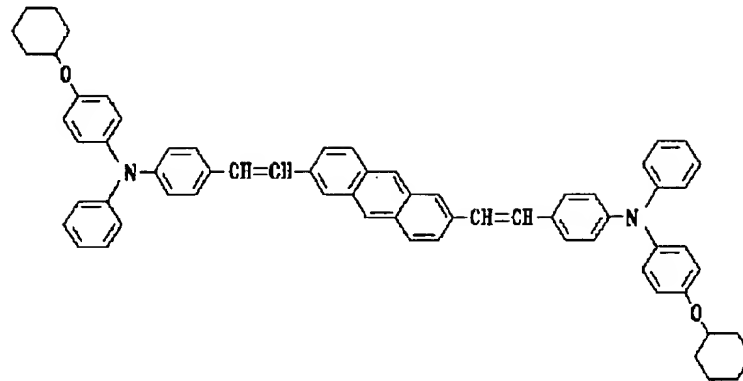
構造式 (32)-7 :



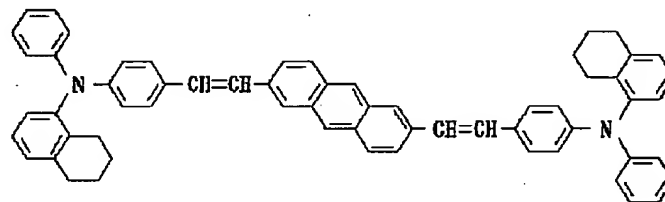
構造式 (32)-8 :



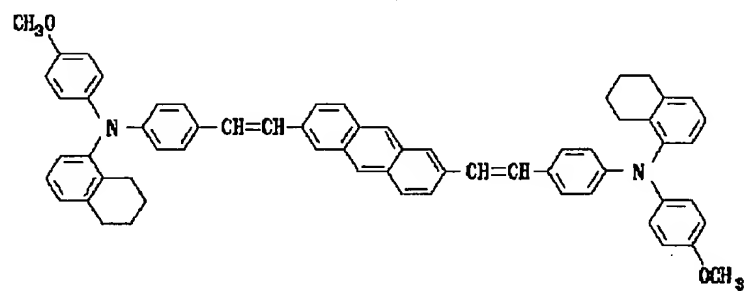
構造式 (32)-9:



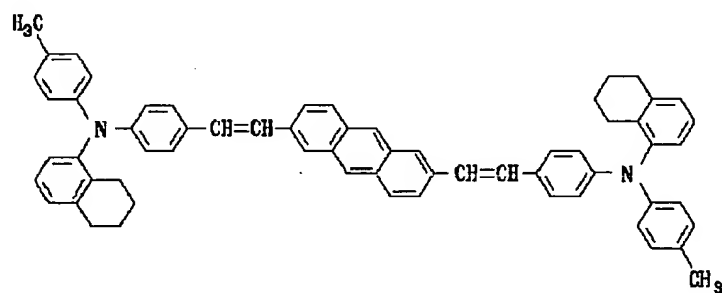
構造式 (32)-10:



構造式 (32)-10':



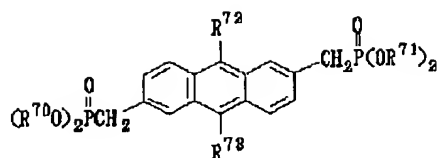
構造式 (32)-10'':



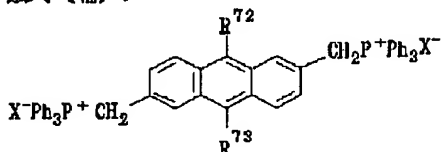
【請求項31】 下記一般式 (VII) 又は (VIII) で表されるジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

【化85】

一般式 (VII) :



一般式 (VIII) :



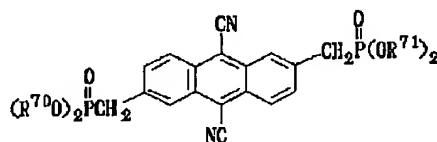
(但し、前記一般式 (VII) 及び (VIII) において、R70及びR71はそれぞれ、互いに同一の又は異なる炭化水素基であり、R72及びR73はそれぞれ、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、Xはハロゲン原子である。)

【請求項32】 前記R70及びR71が炭素数1~4の飽和炭化水素基である、請求項31に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

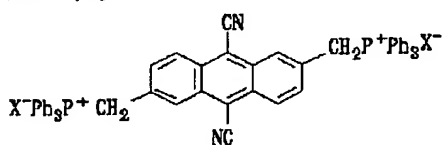
【請求項33】 下記一般式 (35) 又は (36) で表される、請求項31に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

【化86】

一般式 (35) :



一般式 (36) :

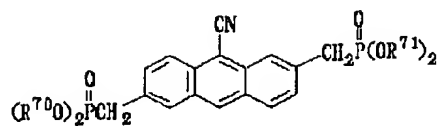


(但し、前記一般式 (35) 及び (36) において、R70、R71及びXは前記したものと同一である。)

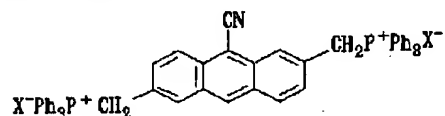
【請求項34】 下記一般式 (37) 又は (38) で表される、請求項31に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

【化87】

一般式 (37) :



一般式 (38) :

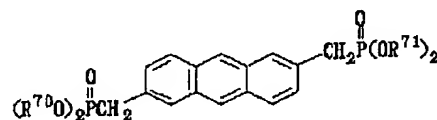


(但し、前記一般式 (37) 及び (38) において、R70、R71及びXは前記したものと同一である。)

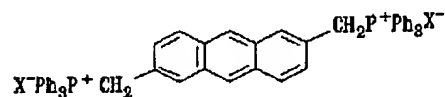
【請求項35】 下記一般式 (39) 又は (40) で表される、請求項31に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

【化88】

一般式 (39) :



一般式 (40) :

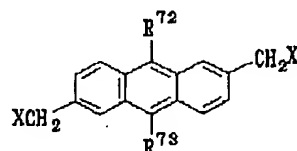


(但し、前記一般式 (39) 及び (40) において、R70、R71及びXは前記したものと同一である。)

【請求項36】 下記一般式 (IX) で表されるハロゲン化アリール化合物と、下記一般式 (X) で表される亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh3) とを反応させることによって、下記一般式 (VII) 又は (VIII) で表されるジホスホン酸エステル又はジホスホニウムを得る、ジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

【化89】

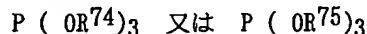
一般式 (IX) :



(但し、前記一般式 (IX) において、R72及びR73はそれぞれ、互いに同一の又は異なる基であって、それらの

少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、Xはハロゲン原子である。)

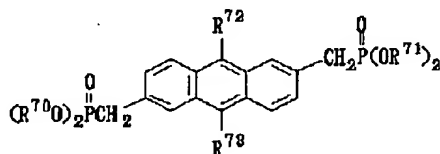
一般式〔X〕:



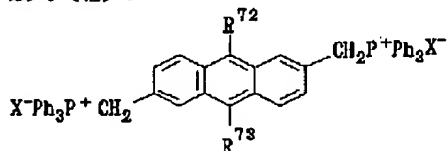
(但し、前記一般式〔X〕において、 R^{74} 及び R^{75} はそれぞれ、同一の又は異なる炭化水素基である。)

【化90】

一般式〔VII〕:



一般式〔VIII〕:



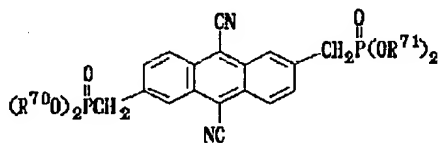
(但し、前記一般式〔VII〕及び〔VIII〕において、 R^{70} 及び R^{71} はそれぞれ、互いに同一の又は異なる炭化水素基であり、 R^{72} 、 R^{73} 及びXは前記したものと同じである。)

【請求項37】 前記 R^{70} 及び R^{71} を炭素数1~4の飽和炭化水素基とする、請求項36に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

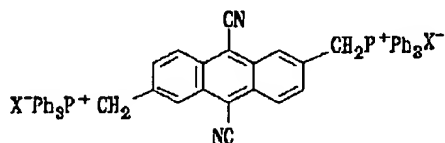
【請求項38】 下記一般式(35)又は(36)で表されるジホスホン酸エステル又はジホスホニウムを得る、請求項36に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

【化91】

一般式(35):



一般式(36):

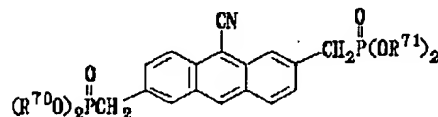


(但し、前記一般式(35)及び(36)において、 R^{70} 、 R^{71} 及びXは前記したものと同じである。)

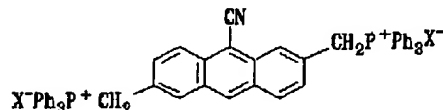
【請求項39】 下記一般式(37)又は(38)で表されるジホスホン酸エステル又はジホスホニウムを得る、請求項36に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

【化92】

一般式(37):



一般式(38):

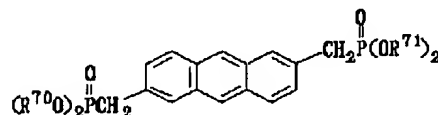


(但し、前記一般式(37)及び(38)において、 R^{70} 、 R^{71} 及びXは前記したものと同じである。)

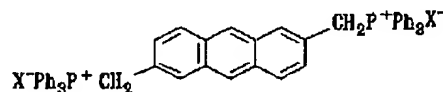
【請求項40】 下記一般式(39)又は(40)で表されるジホスホン酸エステル又はジホスホニウムを得る、請求項36に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

【化93】

一般式(39):



一般式(40):

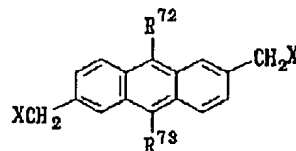


(但し、前記一般式(39)及び(40)において、 R^{70} 、 R^{71} 及びXは前記したものと同じである。)

【請求項41】 下記一般式〔IX〕で表わされるハロゲン化アリール化合物。

【化94】

一般式〔IX〕:



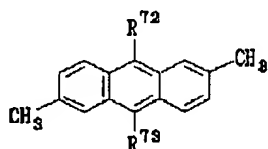
(但し、一般式〔IX〕において、 R^{72} 及び R^{73} はそれぞ

れ、同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、Xはハロゲン原子である。)

【請求項42】 下記一般式〔XI〕で表されるアントラセン化合物と、下記一般式〔XII〕で表されるN-ハロゲン化スクシンイミドとを反応させることによって、下記一般式〔IX〕で表されるハロゲン化アリール化合物を得る、ハロゲン化アリール化合物の製造方法。

【化95】

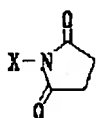
一般式〔XI〕:



(但し、前記一般式〔XI〕において、R⁷²及びR⁷³はそれぞれ、同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。)

【化96】

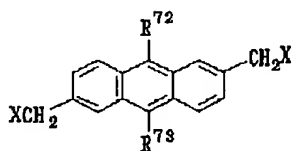
一般式〔XII〕:



(但し、前記一般式〔XII〕において、Xはハロゲン原子である。)

【化97】

一般式〔IX〕:



(但し、前記一般式〔IX〕において、R⁷²及びR⁷³は前記したものと同一であり、Xはハロゲン原子である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、所望の発光色を呈する有機発光材料として好適なビス(アミノスチリル)アントラセン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自発光であって、応答速度が高速であり、視野角依存性の無いフラットパネルディスプレイの1候補として、有機電界発光素子(EL素子)等が近時注目されており、その構成材料として、有機発光材料への関心が高まっている。有機発光材料の第一の利点は、分子設計によって材料の光学的な性質をある程度コント

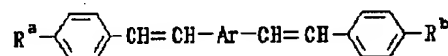
ロールできるところにあり、これによって赤、青、緑の3原色発光をすべてそれぞれの発光材料で作成したフルカラー有機発光素子の実現が可能である。

【0003】下記一般式〔A〕で示されるビス(アミノスチリル)ベンゼン化合物は、導入される置換基に依存して、可視部領域に青～赤の強い発光を呈することから、有機電界発光素子材料に限らず、さまざまな用途に利用可能である。さらに、これら材料は昇華性であり、真空蒸着のプロセスによって、均一なアモルファス膜を形成しうる利点がある。今日では分子軌道計算等により、材料の光学的な性質がある程度までは予測可能であるが、実際には要求される材料を高効率に製造する技術が産業上もっとも重要であることは、いうまでもない。

【0004】

【化98】

一般式〔A〕:



(但し、前記一般式〔A〕において、Arは置換基を有してもよいアリール基であり、Ra及びRbはそれぞれ、水素原子、飽和又は不飽和の炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基を示し、これらは同一であっても異なってもよい。)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これまで、有機発光材料として前記一般式〔A〕に属する多くの化合物が製造されてきたが、これらの材料の発光は多くが青色～緑色であり、黄色～赤色の発光を呈するものはわずかに報告されているのみであり〔電気情報通信学会、技術研究報告書、有機エレクトロニクス、17,7(1992)、Inorganic and Organic Electroluminescence 96 Berlin, 101(1996)等〕、またその高効率な製造法も確立されていなかった。

【0006】本発明の目的は、上記のような現状に鑑み、強い発光を呈する特に黄色～赤色の有機発光材料として好適な化合物及びその合成中間体と、これらを高効率に製造する方法を提供することにある。

【0007】

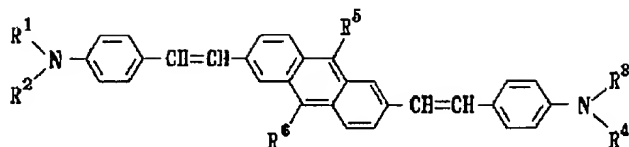
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記一般式〔I〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物が強い発光を呈し、黄色～赤色の発光材料となりうることを見出し、かつその一般的かつ高効率な製造方法を確立し、本発明に到達したものである。

【0008】即ち、本発明はまず、下記一般式〔I〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物(以下、本発明の化合物と

称する。)に係るものである。

【化99】

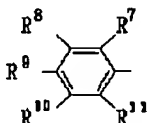
一般式(I) :



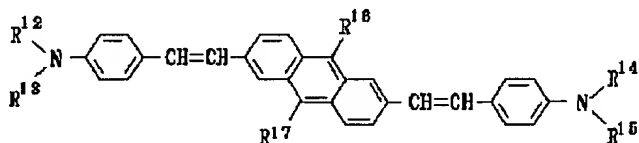
〔但し、前記一般式(I)において、 R^2 及び R^3 は無置換のアリール基であり、 R^1 及び R^4 は下記一般式(1)で表されるアリール基であり

【化100】

一般式(1) :



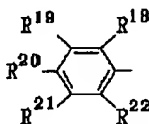
一般式(II) :



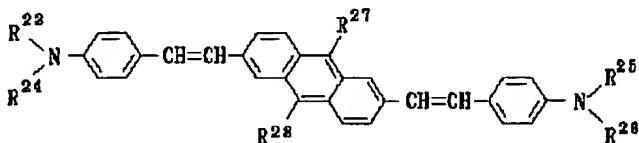
〔但し、前記一般式(II)において、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式(2)で表されるアリール基であり

【化102】

一般式(2) :



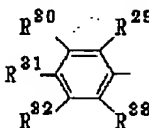
一般式(III) :



〔但し、前記一般式(III)において、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は少なくとも1つが下記一般式(3)で表されるアリール基であり、残りが無置換のアリール基であり

【化104】

一般式(3) :



〔但し、前記一般式(1)において、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。)、 R^5 及び R^6 は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子(F、Cl、Br、I等：以下、同様)である。〕

【化101】

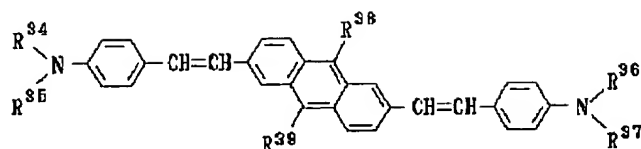
〔但し、前記一般式(2)において、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。)、 R^{16} 及び R^{17} は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化103】

〔但し、前記一般式(3)において、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基である。)、 R^{27} 及び R^{28} は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化105】

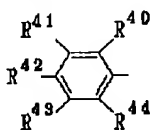
一般式(IV) :



〔但し、前記一般式(IV)において、R³⁵及びR³⁶は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式(4)で表されるアリール基であり

【化106】

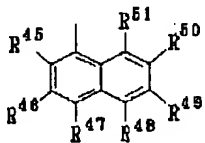
一般式(4) :



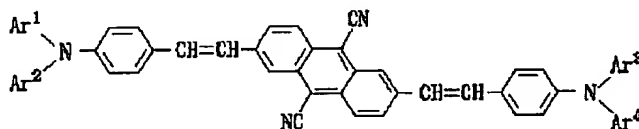
〔但し、前記一般式(4)において、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²、R⁴³及びR⁴⁴は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、又はそれらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。)、R³⁴及びR³⁷は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式(5)で表されるアリール基であり

【化107】

一般式(5) :



一般式(6) :



〔但し、前記一般式(6)において、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換基を有する場合には下記一般式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')又は(12'')で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化109】

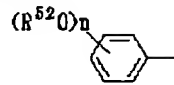
〔但し、前記一般式(5)において、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹、R⁵⁰及びR⁵¹は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、又はそれらの少なくとも一つが炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭化水素基、又は炭化水素アミノ基である。)、R³⁸及びR³⁹は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも一つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【0009】本発明の化合物は、黄色～赤色の発光を示す有機発光材料として有効に利用することができ、また、高いガラス転移点及び融点を有する化合物であり、電気的、熱的或いは化学的な安定性に優れている上、非晶質でガラス状態を容易に形成し得るので、蒸着等を行うこともできる。

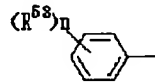
【0010】本発明の化合物は、下記一般式で表されるものが好ましい。

【化108】

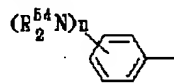
一般式 (7) :



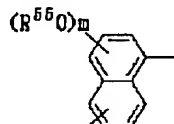
一般式 (8) :



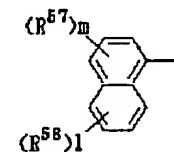
一般式 (9) :



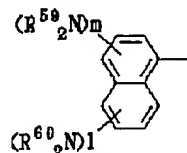
一般式 (10) :



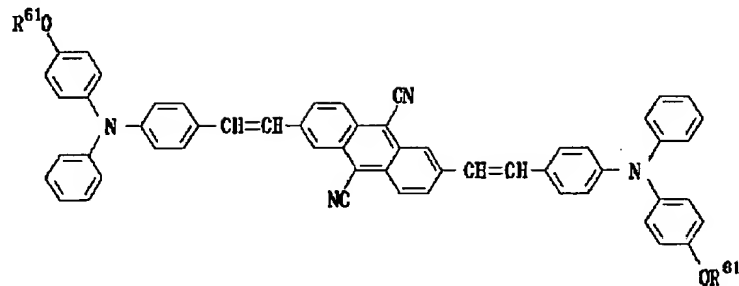
一般式 (11) :



一般式 (12) :

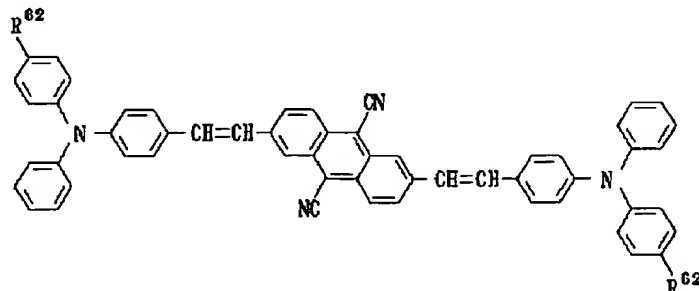


一般式 (13) :

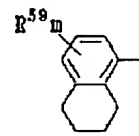


(但し、前記一般式 (13) において、R⁶¹は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

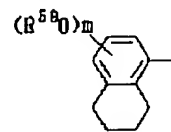
一般式 (14) :



一般式 (12') :



一般式 (12'') :



(但し、前記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 及び (12'') において、R⁵²、R⁵³及びR⁵⁴は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（特に炭素数が6以下がよい（炭素数0のときは無置換）：以下、同様）であり、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰は互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（特に炭素数が6以下がよい（炭素数0のときは無置換）：以下、同様）であり、nは0～6の整数であり、mは0～3の整数であり、1は0～4の整数である。)

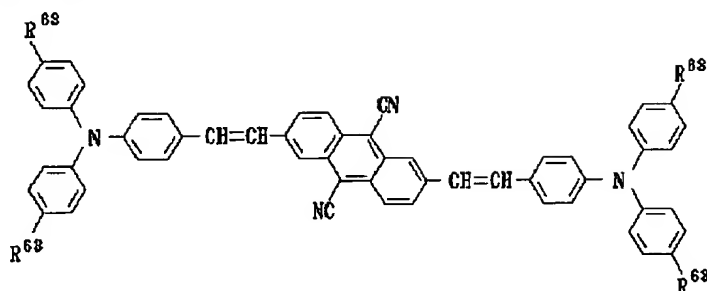
【0011】この発明の化合物は、より具体的には、下記一般式 (13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(17') 又は (17'') で表されるものがよい。

【化110】

【化111】

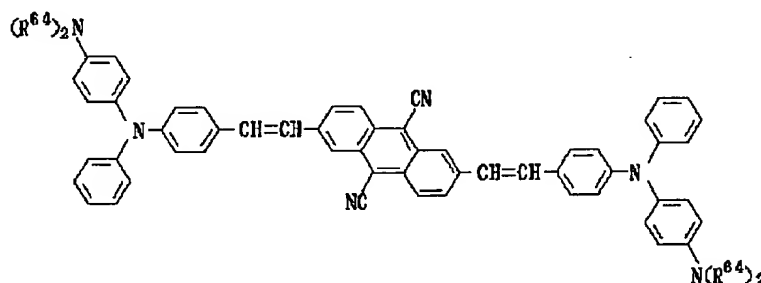
(但し、前記一般式(14)において、 R^{62} は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化112】

一般式(15):



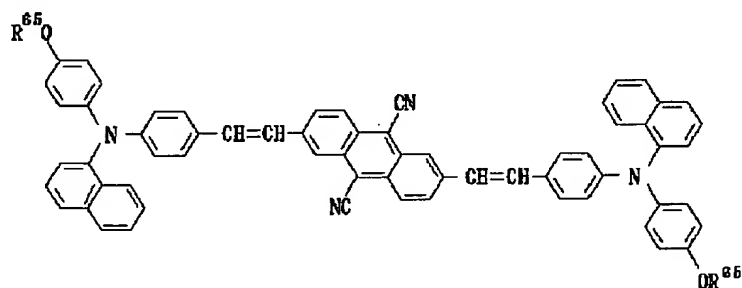
(但し、前記一般式(15)において、 R^{63} は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ基である。) 【化113】

一般式(16):



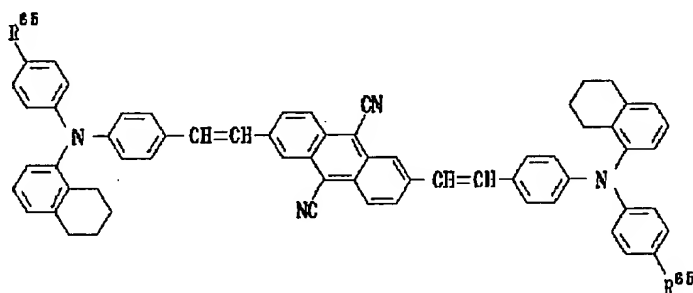
(但し、前記一般式(16)において、 R^{64} は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化114】

一般式(17):



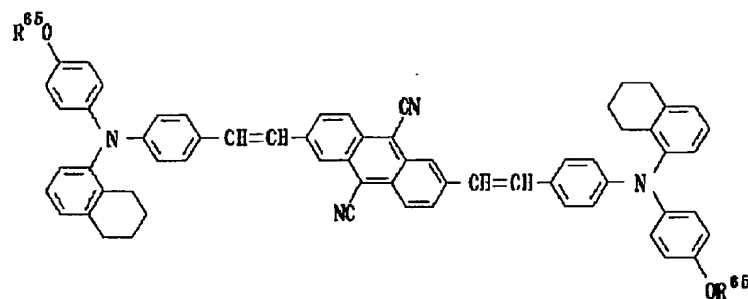
(但し、前記一般式(17)において、 R^{65} は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化115】

一般式(17'):



(但し、前記一般式(17')において、 R^{65} は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。) 【化116】

一般式 (17"):



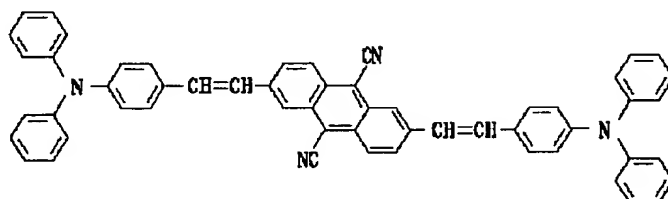
(但し、前記一般式 (17'') において、R⁶⁵は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【0012】本発明の化合物は、下記構造式 (18) - 1、(18) - 2、(18) - 2'、(18) - 3、(18) - 4、(18) - 5、(18) - 6、(18)

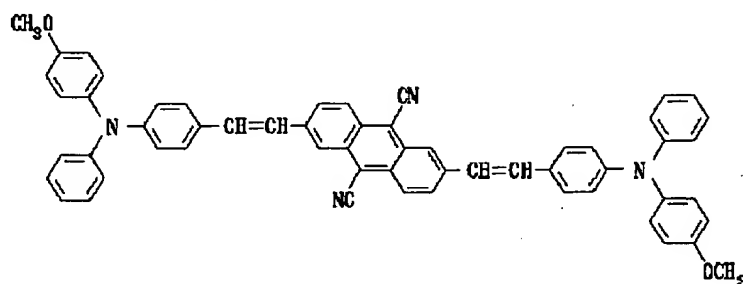
- 6'、(18) - 7、(18) - 8、(18) - 9、(18) - 10、(18) - 10'、(18) - 10''又は(18) - 11で表されるものが具体的に例示される。

【化117】

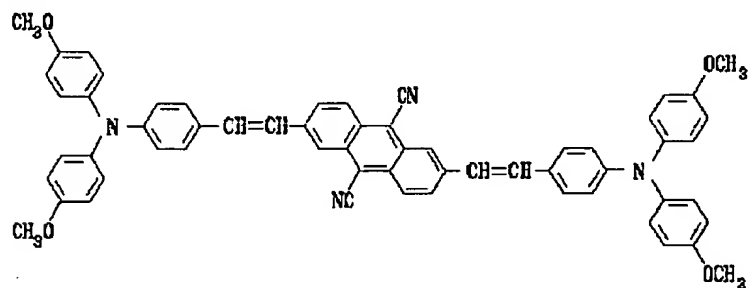
構造式 (18) - 1:



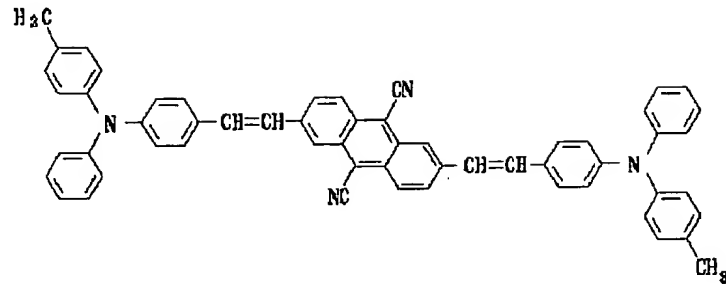
構造式 (18) - 2:



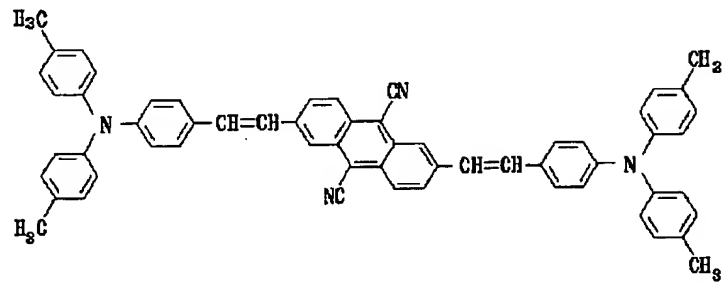
構造式 (18) - 2':



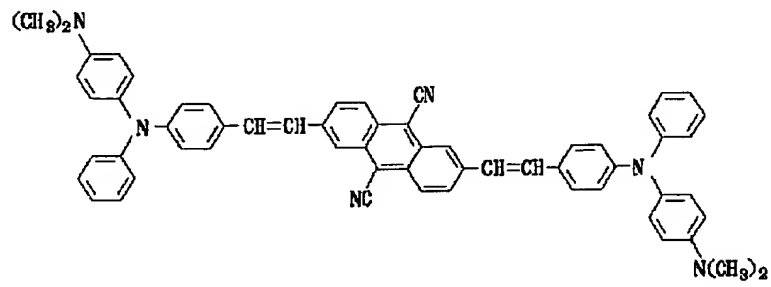
構造式 (18)- 3 :



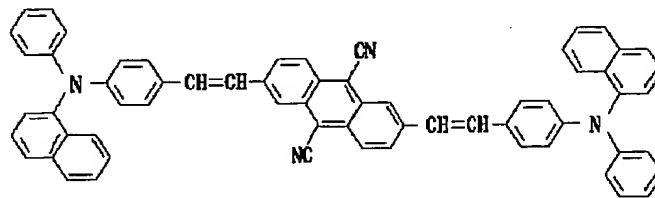
構造式 (18)- 4 :



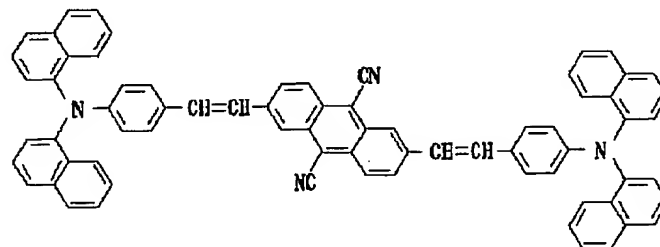
構造式 (18)- 5 :



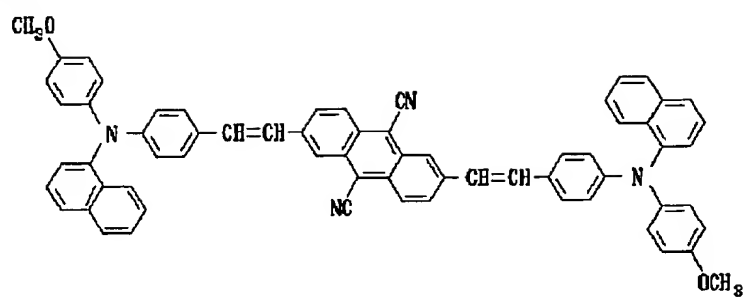
構造式 (18)- 6 :



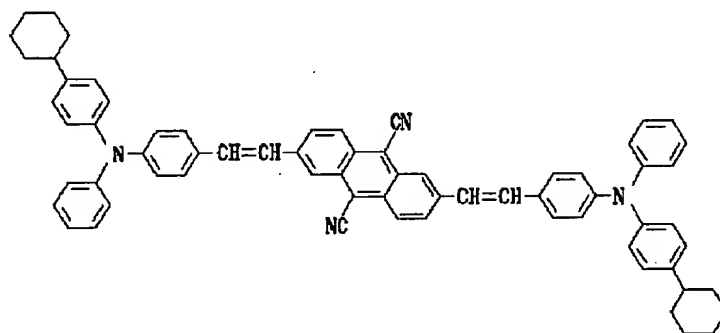
一般式 (18)- 6' :



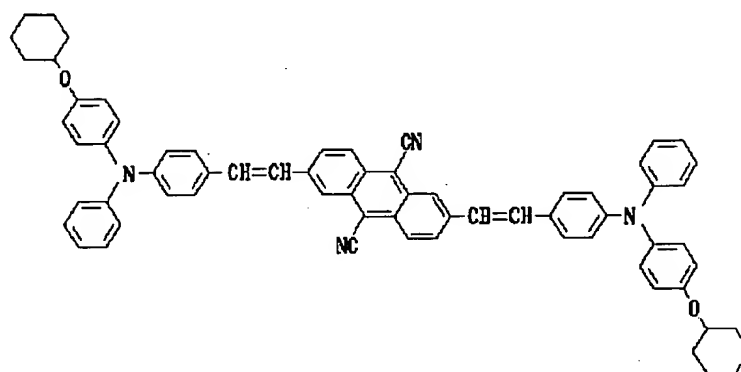
構造式 (18)-7 :



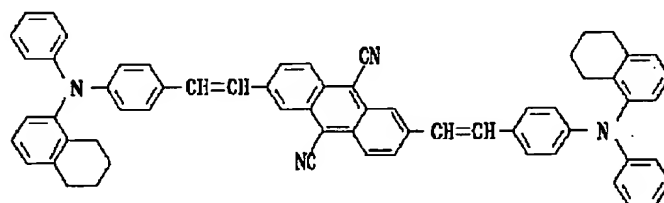
構造式 (18)-8 :



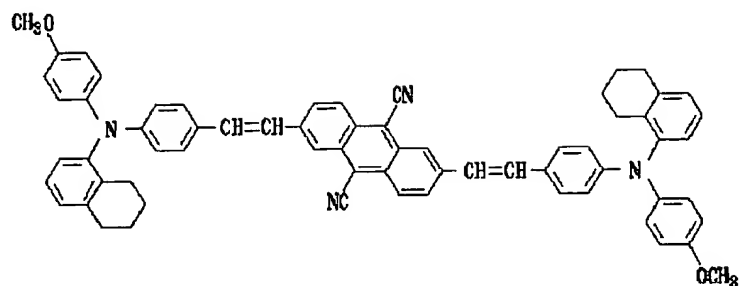
構造式 (18)-9 :



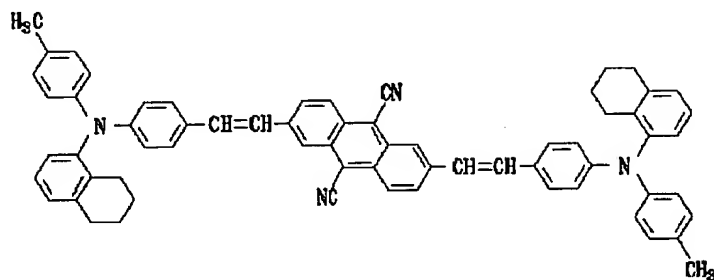
構造式 (18)-10 :



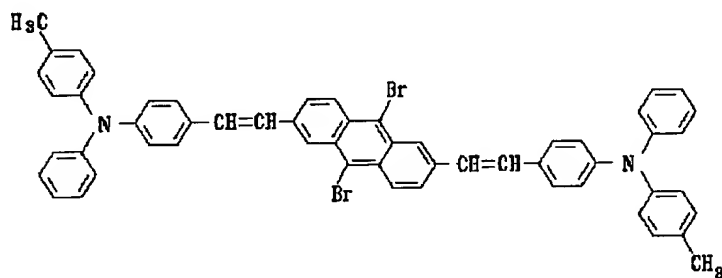
構造式 (18)-10' :



構造式 (18)-10'' :



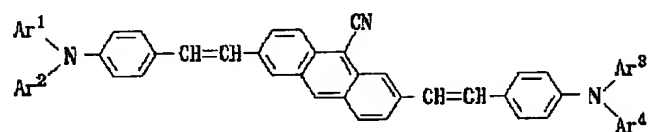
構造式 (18)-11 :



【0013】本発明の化合物は、下記一般式で表されるものも好ましい。

【化118】

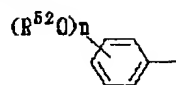
一般式 (19) :



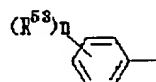
〔但し、前記一般式 (19) において、Ar¹、Ar²、Ar³ 及び Ar⁴ はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換基を有する場合には下記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 又は (12'') で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化119】

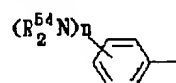
一般式(7) :



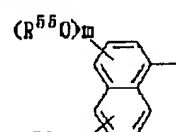
一般式(8) :



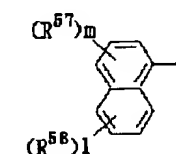
一般式(9) :



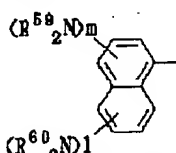
一般式(10) :



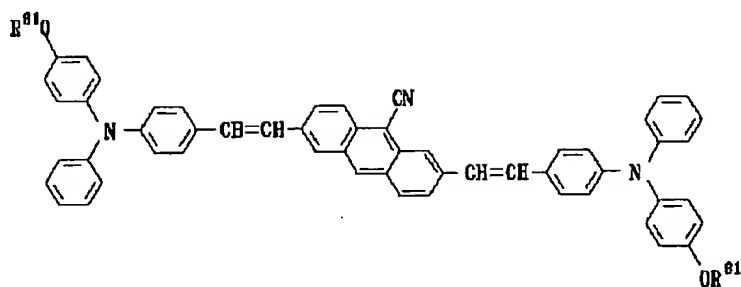
一般式(11) :



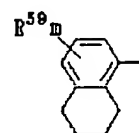
一般式(12) :



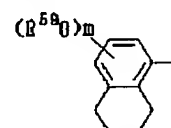
一般式(20) :



一般式(12') :



一般式(12'') :



(但し、前記一般式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')及び(12'')において、R⁵²、R⁵³及びR⁵⁴は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰は互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは0~6の整数であり、mは0~3の整数であり、lは0~4の整数である。)

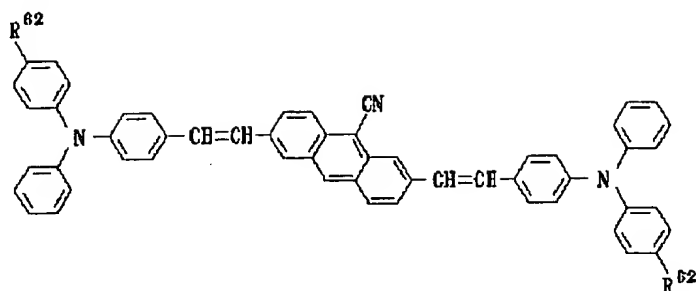
【0014】この本発明の化合物は、より具体的には、下記一般式(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(24')又は(24'')で表されるものがよい。

【化120】

(但し、前記一般式(20)において、R⁶¹は炭素数1~6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化121】

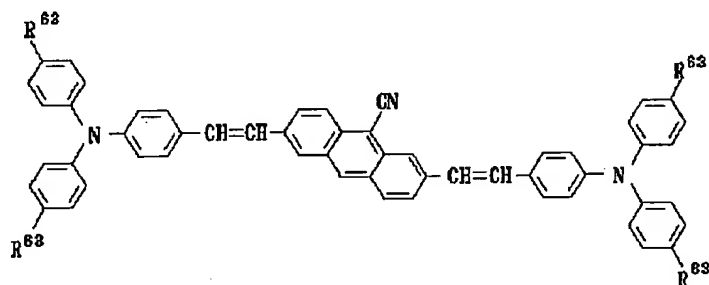
一般式 (21) :



(但し、前記一般式 (21) において、 R^{62} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 1 2 2】

一般式 (22) :

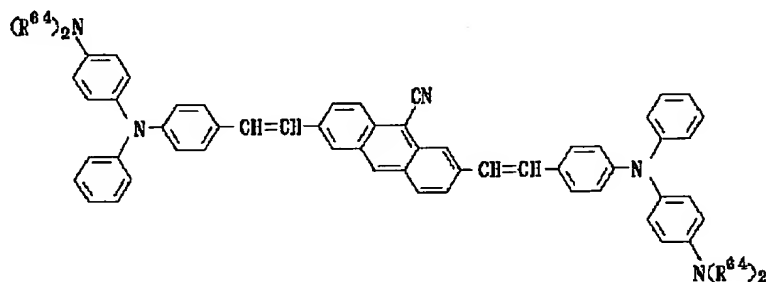


(但し、前記一般式 (22) において、 R^{63} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ

基である。)

【化 1 2 3】

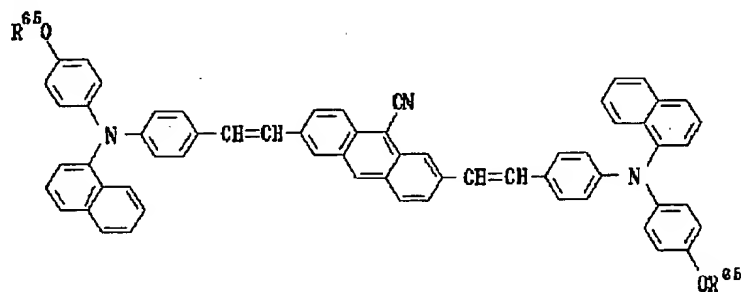
一般式 (23) :



(但し、前記一般式 (23) において、 R^{64} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 1 2 4】

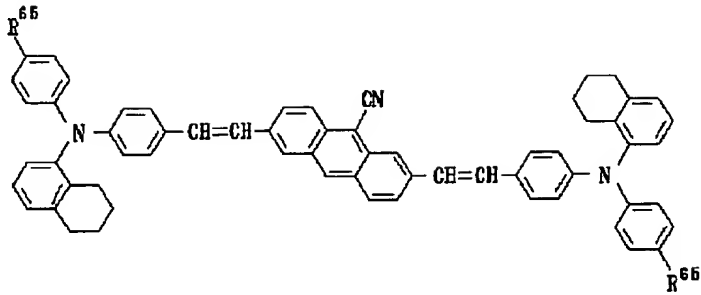
一般式 (24) :



(但し、前記一般式 (24) において、 R^{65} は炭素数 1
 ~ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 1 2 5】

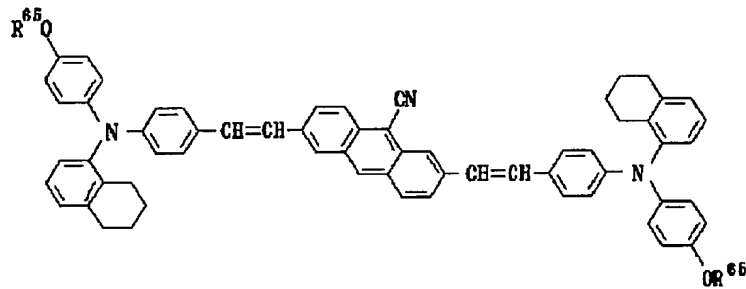
一般式 (24') :



(但し、前記一般式 (24') において、 R^{65} は炭素数 1～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 1 2 6】

一般式 (24'') :

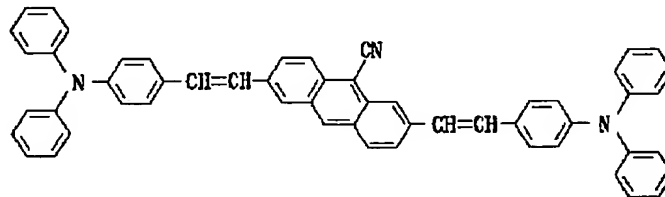


(但し、前記一般式 (24'') において、 R^{65} は炭素数 1～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

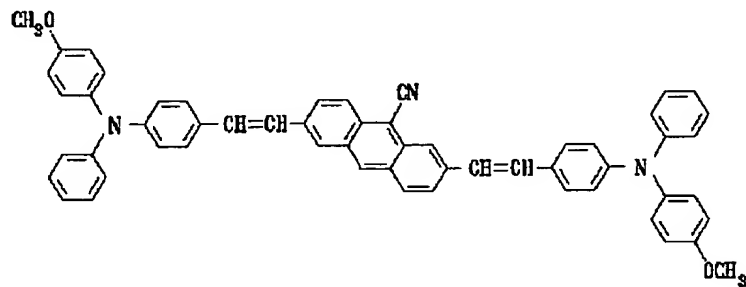
【0015】この本発明の化合物は、下記構造式 (25)-1、(25)-2、(25)-2'、(25)-3、(25)-4、(25)-5、(25)-6、(25)-6'、(25)-7、(25)-8、(25)-9、(25)-10、(25)-10'、(25)-10'' 又は (25)-11 で表されるものが具体的に例示される。

【化 1 2 7】

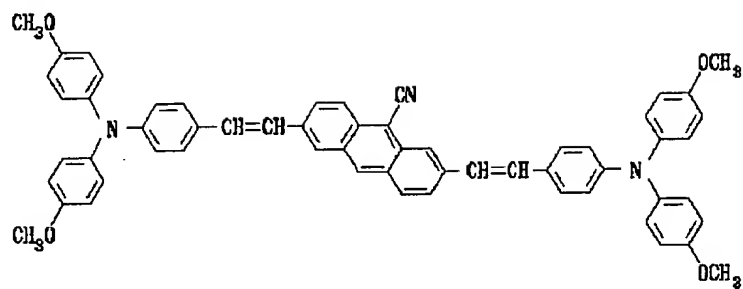
構造式 (25)-1 :



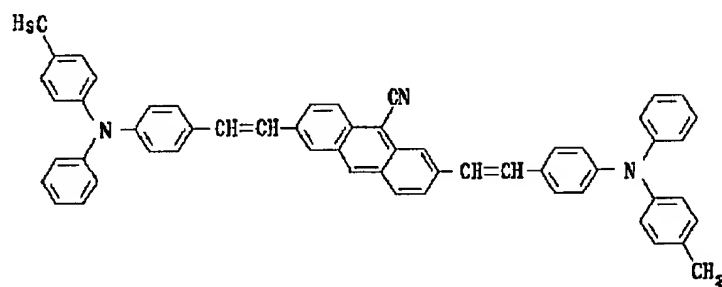
構造式 (25)-2 :



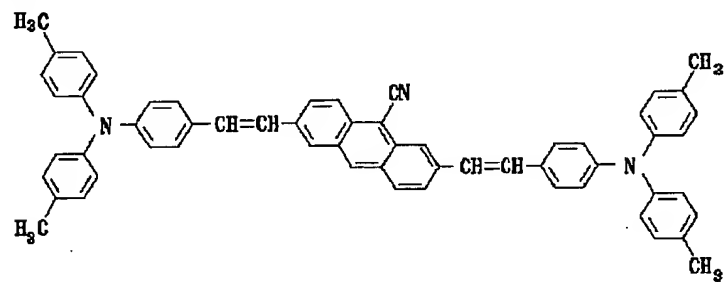
構造式 (25)- 2' :



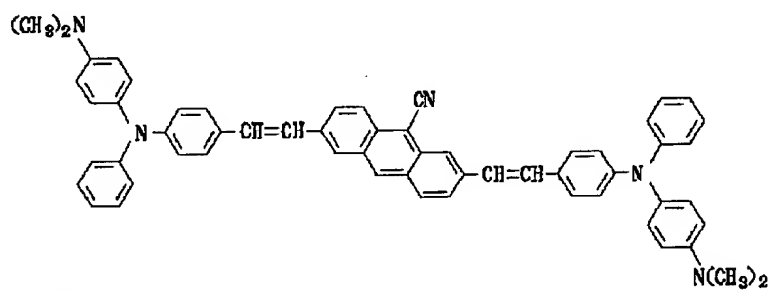
構造式 (25)- 3 :



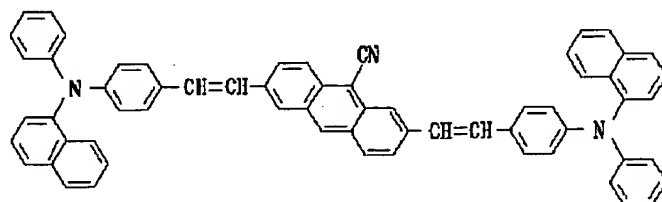
構造式 (25)- 4 :



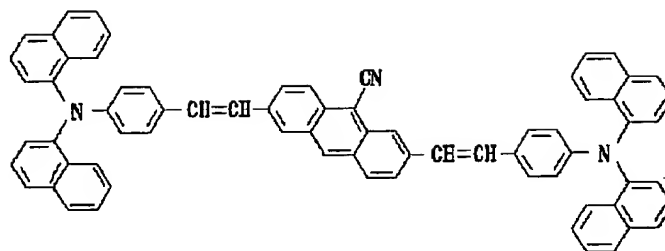
構造式 (25)- 5 :



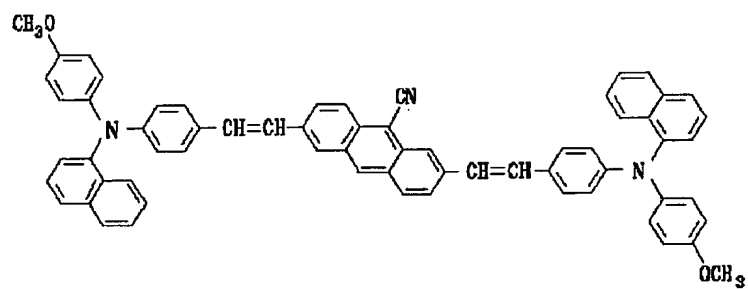
構造式 (25)- 6 :



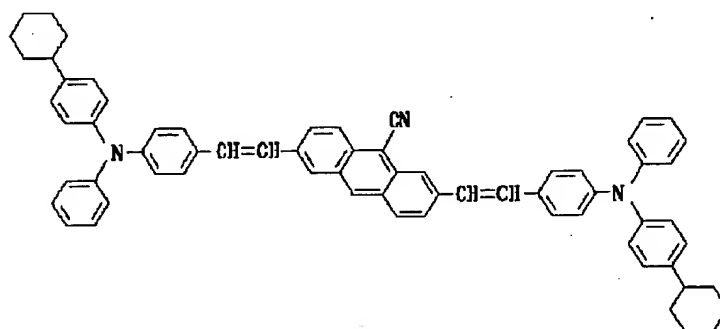
一般式 (25) - 6' :



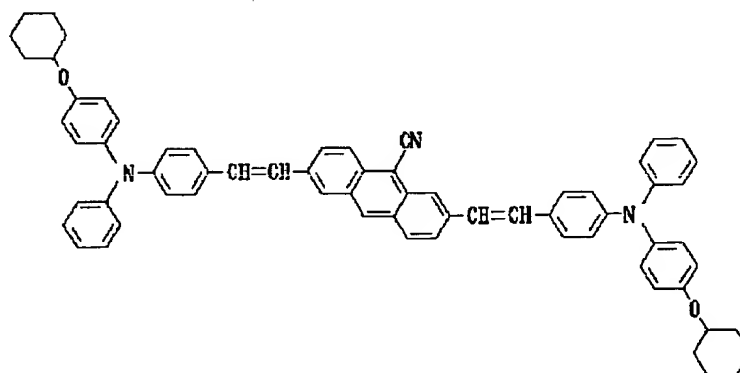
構造式 (25) - 7 :



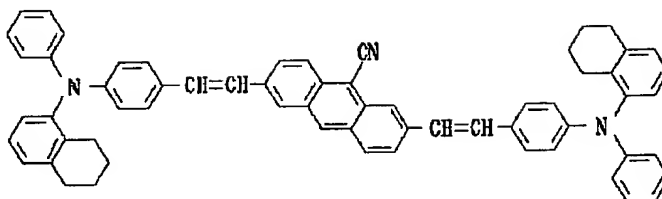
構造式 (25) - 8 :



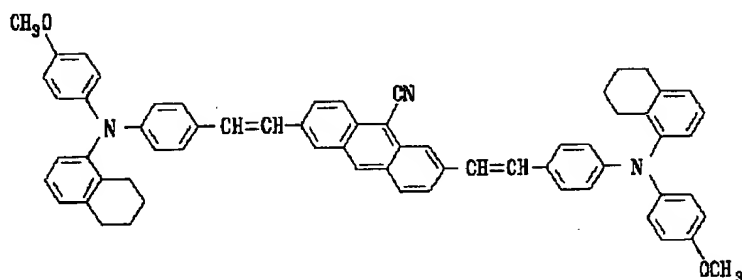
構造式 (25) - 9 :



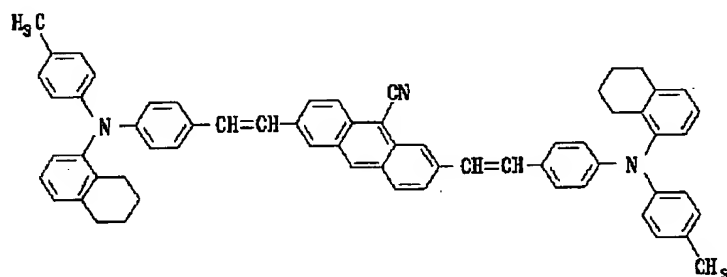
構造式 (25)-10 :



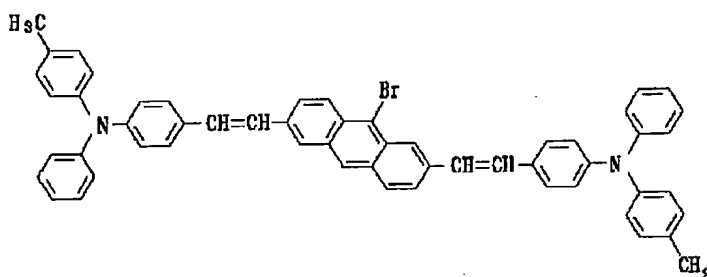
構造式 (25)-10' :



構造式 (25)-10'' :



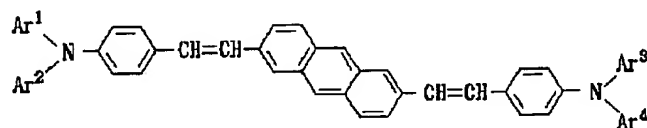
構造式 (25)-11 :



【0016】本発明の化合物は、下記一般式で表されるものも好ましい。

【化128】

一般式 (26) :



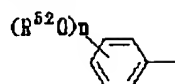
〔但し、前記一般式 (26) において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換

基を有する場合には下記一般式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12') 又は (12'') で表されるアリール基から選ばれた基であ

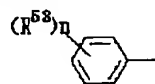
る。

【化129】

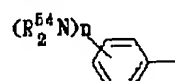
一般式(7) :



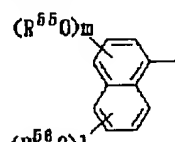
一般式(8) :



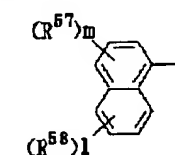
一般式(9) :



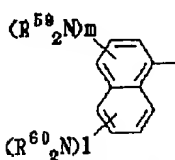
一般式(10) :



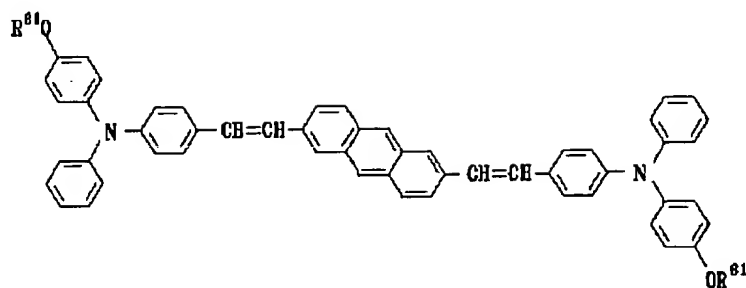
一般式(11) :



一般式(12) :

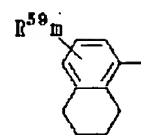


一般式(27) :

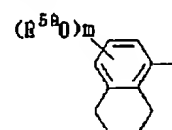


(但し、前記一般式(27)において、R61は炭素数1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

一般式(12') :



一般式(12'') :



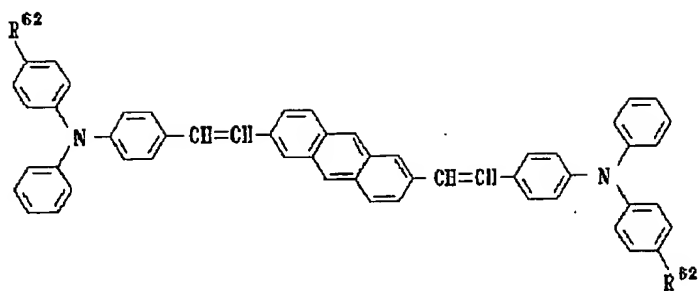
(但し、前記一般式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(12')及び(12'')において、R52、R53及びR54は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R55、R56、R57、R58、R59及びR60は互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは0～6の整数であり、mは0～3の整数であり、lは0～4の整数である。)

【0017】この本発明の化合物は、より具体的には、下記一般式(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(31')又は(31'')で表されるものがよい。

【化130】

【化131】

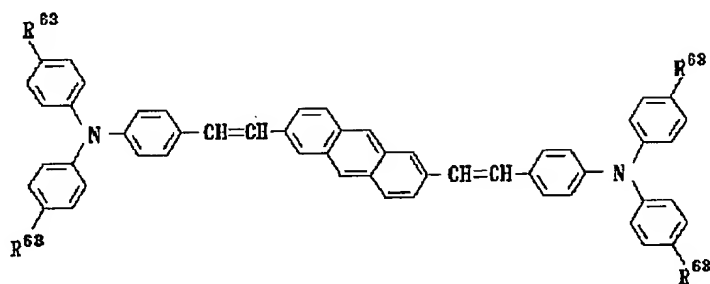
一般式 (28) :



(但し、前記一般式 (28) において、R⁶²は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 1 3 2】

一般式 (29) :

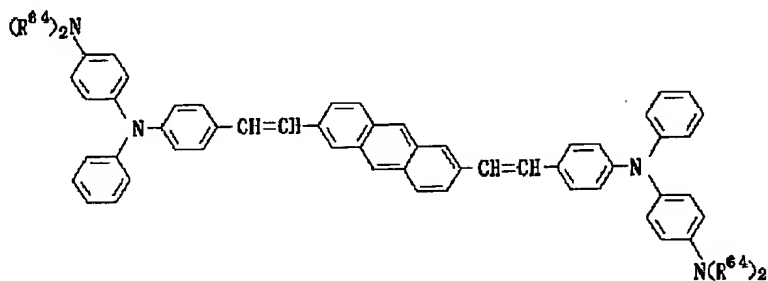


(但し、前記一般式 (29) において、R⁶³は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ

基である。)

【化 1 3 3】

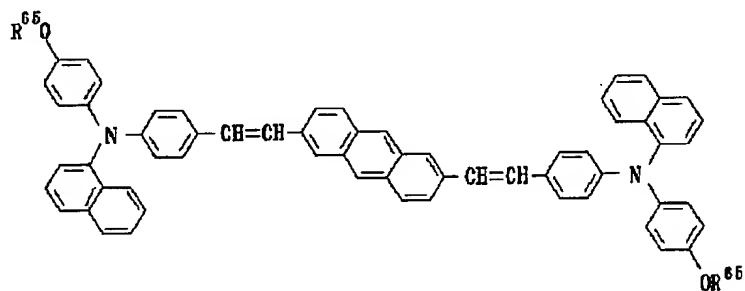
一般式 (30) :



(但し、前記一般式 (30) において、R⁶⁴は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 1 3 4】

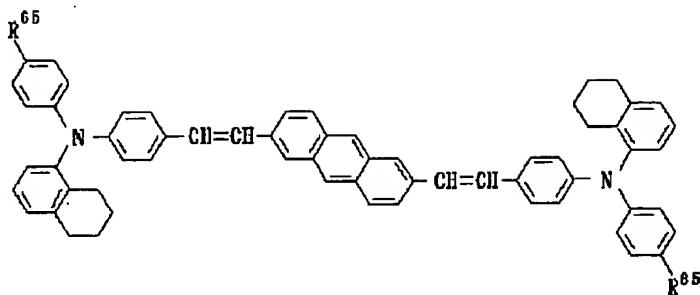
一般式 (31) :



(但し、前記一般式 (31) において、R⁶⁵は炭素数 1
～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化 1 3 5】

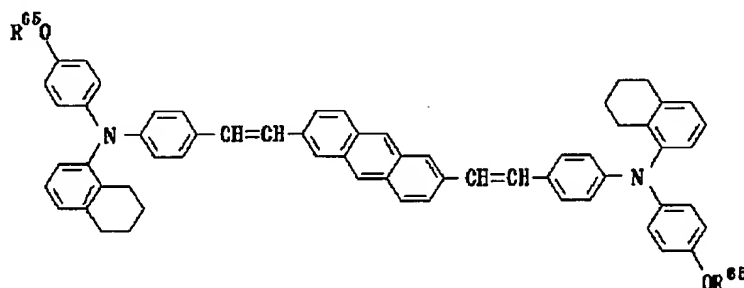
一般式 (31') :



(但し、前記一般式 (31') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【化136】

一般式 (31'') :



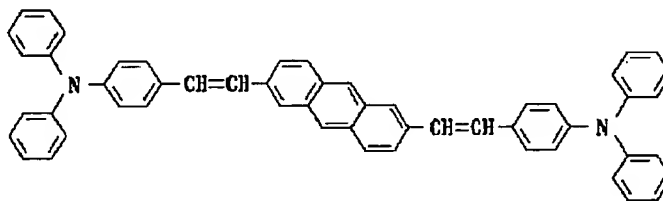
(但し、前記一般式 (31'') において、R⁶⁵は炭素数
1～6の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【0018】この本発明の化合物は、下記構造式 (3
2) - 1、(32) - 2、(32) - 2'、(32) -
3、(32) - 4、(32) - 5、(32) - 6、(3

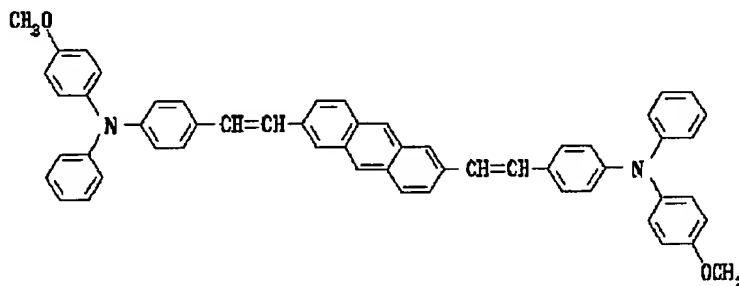
2) - 6'、(32) - 7、(32) - 8、(32) -
9、(32) - 10、(32) - 10' 又は (32) -
10'' で表されるものが具体的に例示される。

【化137】

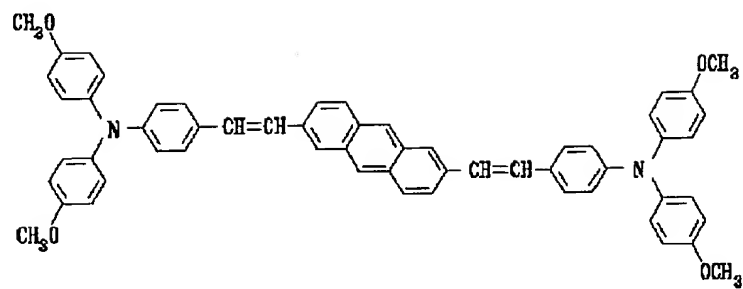
構造式 (32) - 1 :



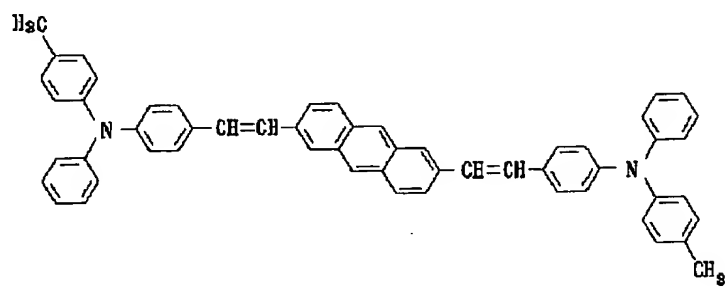
構造式 (32) - 2 :



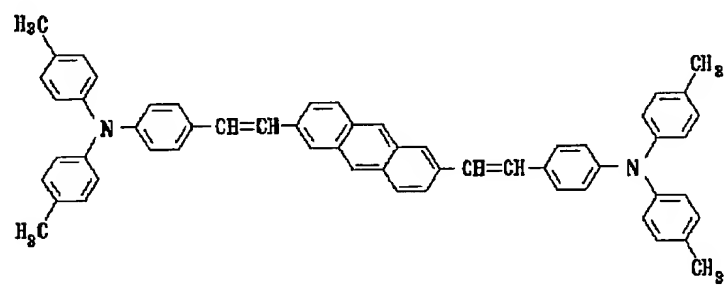
構造式 (32)- 2' :



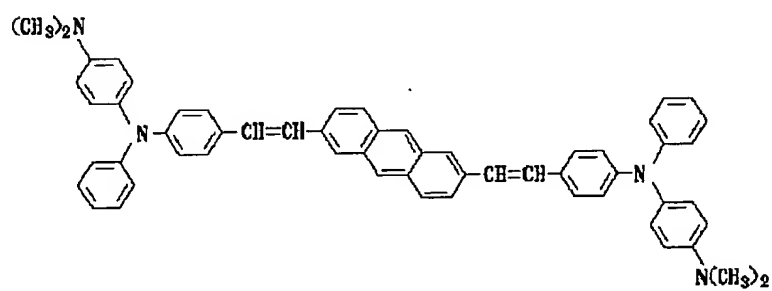
構造式 (32)- 3 :



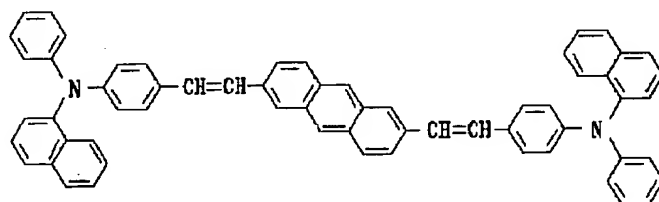
構造式 (32)- 4 :



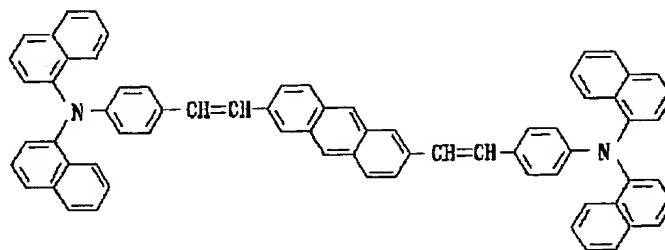
構造式 (32)- 5 :



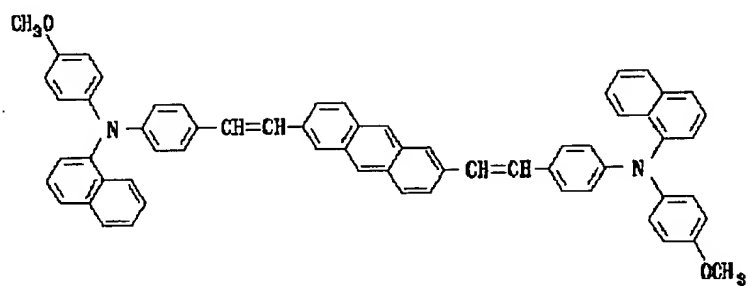
構造式 (32)- 6 :



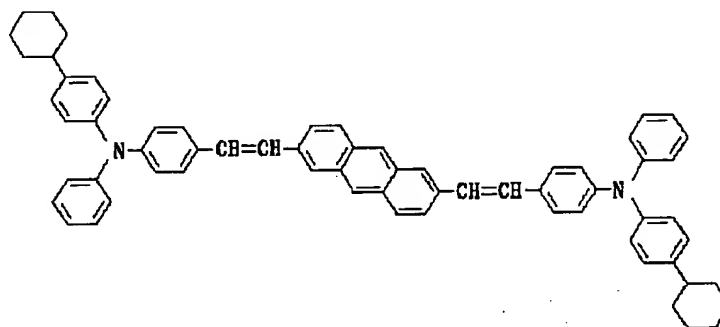
構造式 (32)-6' :



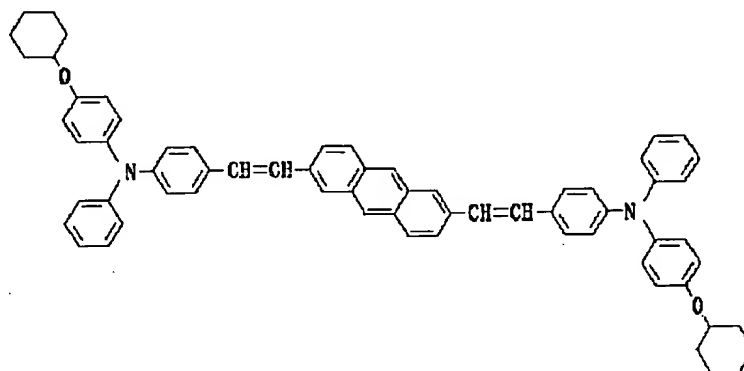
構造式 (32)-7 :



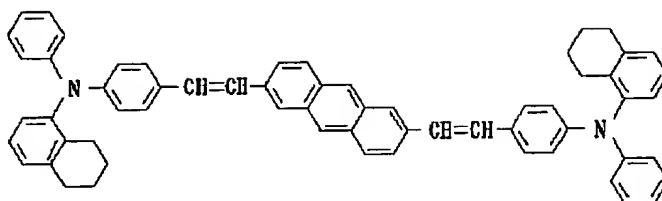
構造式 (32)-8 :



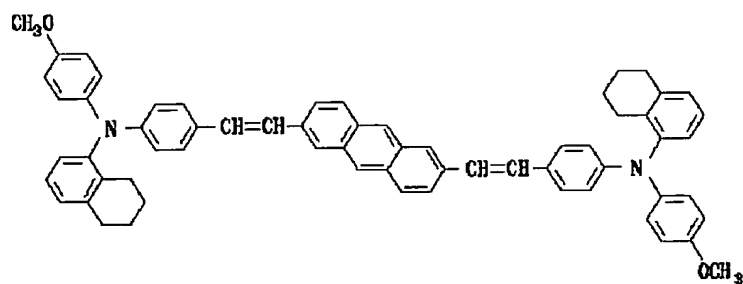
構造式 (32)-9 :



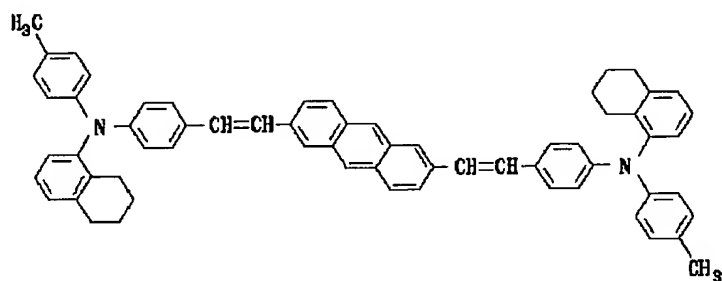
構造式 (32)-10 :



構造式 (32)-10' :

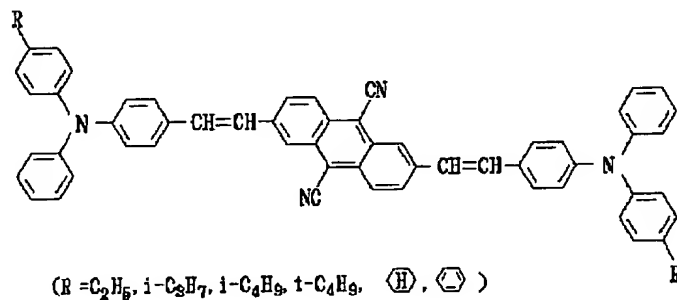
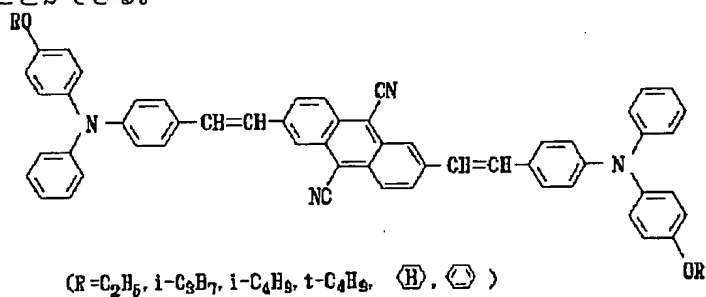


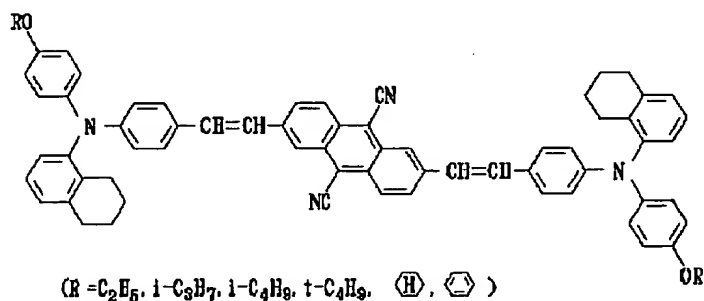
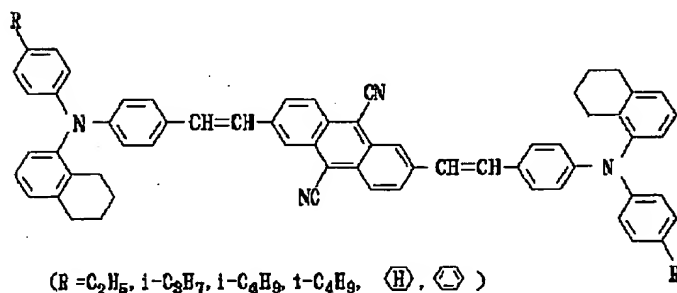
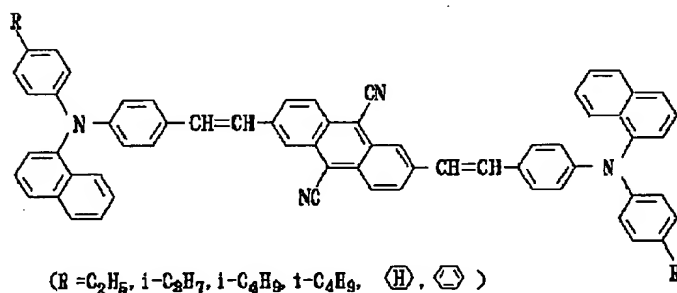
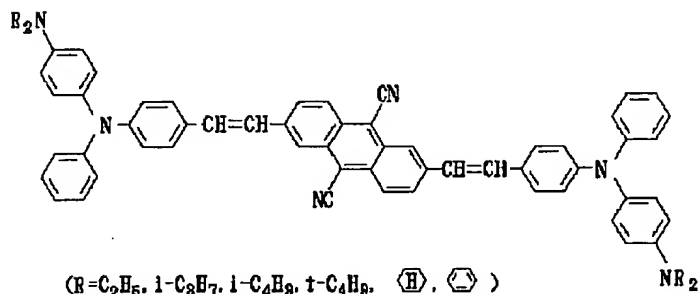
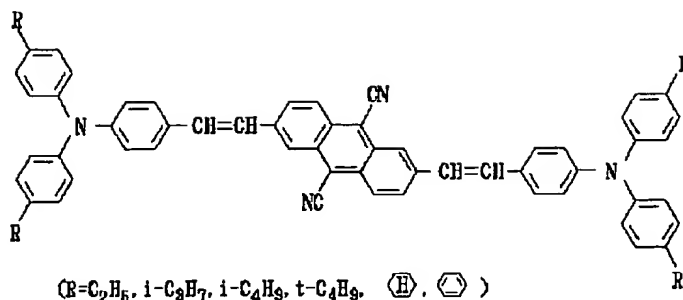
構造式 (32)-10'' :



【0019】上記及び上記以外の本発明の化合物として、次の化合物を例示することができる。

【化138】



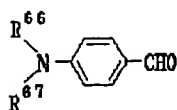


【0020】本発明はまた、本発明の化合物を高効率に製造する方法として、下記一般式〔V〕又は〔VI〕で表される4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドの少なくとも1種と；下記一般式〔VII〕で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式〔VIII〕で表さ

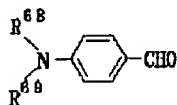
れるジホスホニウムと；を縮合させることによって、前記一般式〔I〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得る、本発明の製造方法も提供するものである。

【化139】

一般式 (V) :



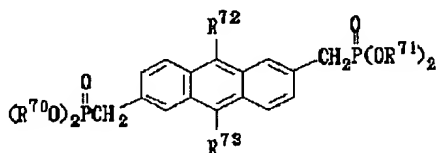
一般式 (VI) :



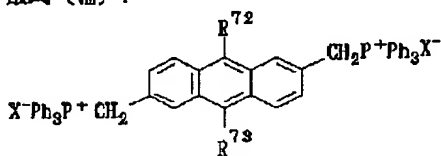
(但し、前記一般式 (V) 及び (VI) において、 R^{66} 及び R^{67} はそれぞれ、前記 R^1 、 R^2 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{34} 又は R^{35} に相当するアリール基であり、 R^{68} 及び R^{69} はそれぞれ、前記 R^3 、 R^4 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{36} 又は R^{37} に相当するアリール基である。)

【化140】

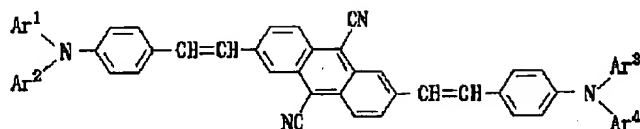
一般式 (VII) :



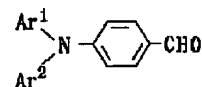
一般式 (VIII) :



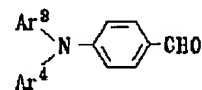
一般式 (6) :



一般式 (33) :



一般式 (34) :



(但し、前記一般式 (6) において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ、前記したものと同じである。)、下記一般式 (33) 又は (34) で表される 4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドの少なくとも 1 種と；下記一般式 (35) で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式 (36) で表されるジホスホニウムと；を縮合させる。

【化142】

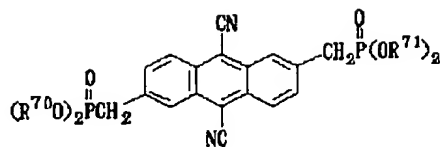
(但し、前記一般式 (VII) 及び (VIII) において、 R^{70} 及び R^{71} はそれぞれ、互いに同一の又は異なる炭化水素基（特に炭素数が 1～4 の飽和炭化水素基がよい；以下、同様）であり、 R^{72} 及び R^{73} はそれぞれ、前記 R^5 、 R^6 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{38} 又は R^{39} に相当する基であり、 X はハロゲン原子である。)

【0021】本発明の化合物の製造方法は、具体的には、前記縮合をウィッティヒ-ホーナー (Wittig-Horner) 反応又はウィッティヒ (Wittig) 反応によって行い、前記ジホスホン酸エステル及び／又は前記ジホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記 4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドと縮合させるものである。

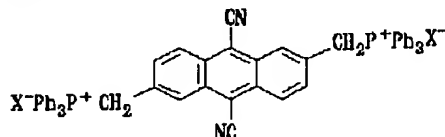
【0022】例えば、下記一般式 (6) で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得るに際し

【化141】

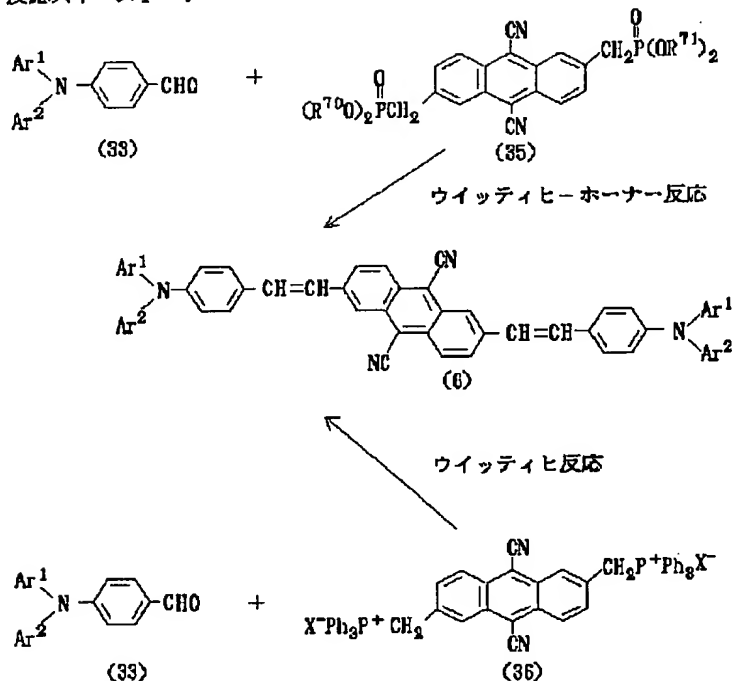
一般式 (35) :



一般式 (36) :



反応スキーム 1 :



【0024】この反応はまず、一般式 (35) 又は (36) の化合物を適当な溶媒中で塩基と処理することにより、カルボアニオンを発生させることから始まり、次にこのカルボアニオンを一般式 (33) のアルデヒドと縮合することにより完結する。塩基と溶媒の組み合わせとしては、以下のものが考えられる。

【0025】水酸化ナトリウム/水、炭酸ナトリウム/水、炭酸カリウム/水、ナトリウムエトキシド/エタノール又はジメチルホルムアミド、ナトリウムメトキシド/メタノール-ジエチルエーテル混合溶媒又はジメチルホルムアミド、トリエチルアミン/エタノール又はジグリム又はクロロホルム又はニトロメタン、ピリジン/塩化メチレン又はニトロメタン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン/ジメチルスルホキシド、カリウム-tert-ブトキシド/ジメチルスルホキシド又はテトラヒドロフラン又はベンゼン又はジメチルホルムアミ

(但し、前記一般式 (33)、(34)、(35) 及び (36) において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 R^{70} 、 R^{71} 及び X は前記したものと同一である。)

【0023】この反応をスキームで示すと、例えば次の反応スキーム 1 のようになる。

【化143】

ド、フェニルリチウム/ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、tert-ブチルリチウム/ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、ナトリウムアミド/アンモニア、水素化ナトリウム/ジメチルホルムアミド又はテトラヒドロフラン、トリエチルナトリウム/ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等。

【0026】この反応は比較的低温 (-30°C ~ 30°C) で進行し、選択的であるため、クロマトグラフィーによる目的物の精製が容易であることに加え、一般式 (6) の本発明の化合物は結晶性が高いため、再結晶により純度を向上させることができる。再結晶の方法については、特に問わないが、アセトンに溶解し、ヘキサンを添加する方法、或いはトルエンに加熱溶解し、濃縮、冷却する方法が簡便である。この反応は常圧で 3 ~ 24 時間で行ってよい。

【0027】本発明の化合物の製造方法によって、前記

一般式(13)、(13')、(14)、(15)、(16)、(17)、(17')、(17'')、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(24')、(24'')、(27)、(28)、(29)、(30)又は(31)で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得ることができ、具体的には、前記構造式(18)-1、(18)-2、(18)-2'、(18)-3、(18)-4、(18)-5、(18)-6、(18)-7、(18)-8、(18)-9、(18)-10、(18)-10'、(18)-10''、(18)-11、(25)-1、(25)-2、(25)-2'、(25)-3、(25)-4、(25)-5、(25)-6、(25)-7、(25)-8、(25)-9、(25)-10、(25)-10'、(25)-10''、(25)-11、(32)-1、(32)-2、(32)-2'、(32)-3、(32)-4、(32)-5、(32)-6、(32)-7、(32)-8、(32)-9、(32)-10、(32)-10'又は(32)-10''で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物を得ることができる。

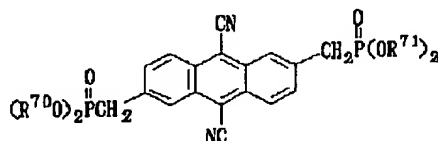
【0028】本発明はまた、本発明の化合物の合成中間体として好適な種々の化合物も提供するものである。

【0029】即ち、前記一般式〔I〕、〔II〕〔III〕又は〔IV〕で表されるビス(アミノスチリル)アントラセン化合物の合成中間体として用いられ、前記一般式〔VII〕で表されるジホスホン酸エステル又は前記一般式〔VIII〕で表されるジホスホニウムである。

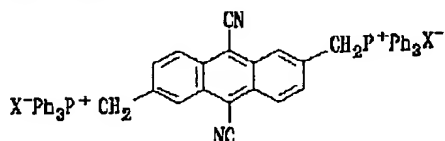
【0030】この合成中間体(以下、本発明の合成中間体1と称する。)は、具体的には下記一般式(35)、(36)、(37)、(38)、(39)又は(40)で表される。

【化144】

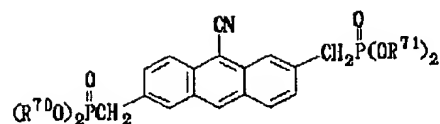
一般式(35)：



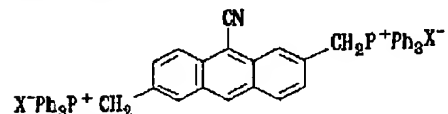
一般式(36)：



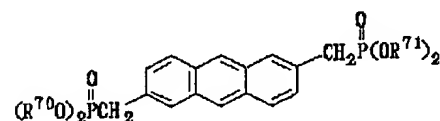
一般式(37)：



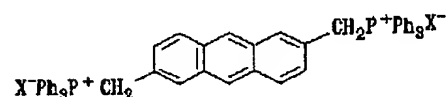
一般式(38)：



一般式(39)：



一般式(40)：



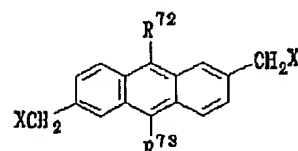
(但し、前記一般式(35)、(36)、(37)、(38)、(39)及び(40)において、R70、R71及びXは前記したものと同一である。)

【0031】本発明の合成中間体1は、その前駆体としての合成中間体から次のようにして導くことができる。

【0032】即ち、下記一般式〔IX〕で表されるハロゲン化アリール化合物と、下記一般式〔X〕で表される亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン(PPh3)とを反応させることによって、前記一般式〔VII〕で表されるジホスホン酸エステル、又は前記一般式〔VIII〕で表されるジホスホニウムを合成中間体として得る。この反応は、無溶媒又は120℃以上の沸点を有するキシレン等の溶媒中、又は大過剰の亜リン酸トリアルキル中で反応温度120℃~160℃、常圧で反応時間30分~24時間としてよい。

【化145】

一般式〔IX〕：



(但し、前記一般式〔IX〕において、R72及びR73はそれぞれ、互いに同一の又は異なる基であって、それらの

少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、Xはハロゲン原子である。)

一般式〔X〕：

$P(OR^{74})_3$ 又は $P(OR^{75})_3$

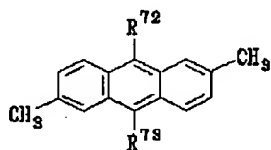
(但し、前記一般式〔X〕において、 R^{74} 及び R^{75} はそれぞれ、同一の又は異なる炭化水素基、特に炭素数1～4の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【0033】本発明はまた、合成中間体1を得るための合成中間体として、前記一般式〔IX〕で表されるハロゲン化アリール化合物(以下、本発明の合成中間体2と称する。)も提供するものである。

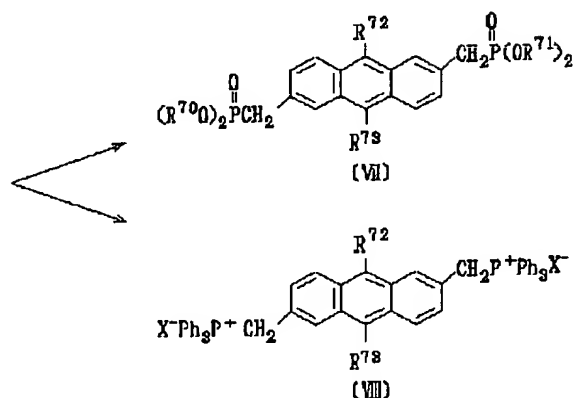
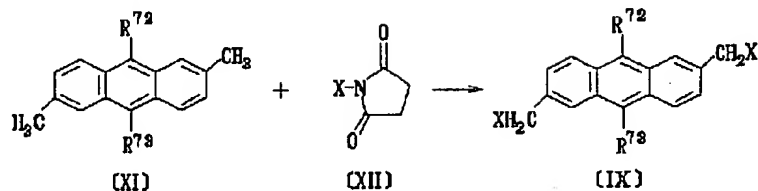
【0034】本発明の合成中間体2は、下記一般式〔XI〕で表されるジメチルアントラセン化合物と、下記一般式〔XII〕で表されるN-ハロゲン化スクシンイミドとを光照射下に反応させることによって得ることができる。例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン、クロロベンゼン等の溶媒中、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノン灯、ハロゲン灯、日光、蛍光灯等の光源を用いて20～120℃の温度、常圧で30分～48時間の反応時間で反応させる。

【化146】

一般式〔XI〕：



反応スキーム 2：

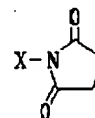


【0038】図11～図14は、本発明の化合物を有機発光材料として用いる有機電界発光素子(EL素子)の例をそれぞれ示すものである。

(但し、前記一般式〔XI〕において、 R^{72} 及び R^{73} はそれぞれ、同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。)

【化147】

一般式〔XII〕：



(但し、前記一般式〔XII〕において、Xはハロゲン原子である。)

【0035】以上に述べた各合成中間体1、2をそれぞれ得る反応は、例えば次の反応スキーム2で示すことができる。

【0037】

【化148】

【0039】図11は、陰極3を発光20が透過する透過型有機電界発光素子Aであって、発光20は保護層4の側からも観測できる。図12は、陰極3での反射光も

発光20として得る反射型有機電界発光素子Bを示す。

【0040】図中、1は有機電界発光素子を形成するための基板であり、ガラス、プラスチック及び他の適宜の材料を用いることができる。また、有機電界発光素子を他の表示素子と組み合わせて用いる場合には、基板を共用することもできる。2は透明電極（陽極）であり、ITO (Indium tin oxide)、 SnO_2 等を使用できる。

【0041】また、5は有機発光層であり、本発明の化合物を発光材料として含有している。この発光層について、有機電界発光20を得る層構成としては、従来公知の種々の構成を用いることができる。後述するように、例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれかを構成する材料が発光性を有する場合、これらの薄膜を積層した構造を使用できる。更に、本発明の目的を満たす範囲で電荷輸送性能を上げるために、正孔輸送層と電子輸送層のいずれかもしくは両方が、複数種の材料の薄膜を積層した構造、又は、複数種の材料を混合した組成からなる薄膜を使用するのを妨げない。また、発光性能を上げるために、少なくとも1種以上の蛍光性の材料を用いて、この薄膜を正孔輸送層と電子輸送層の間に挟持した構造、更に、少なくとも1種以上の蛍光性の材料を正孔輸送層若しくは電子輸送層、又はこれらの両方に含ませた構造を使用してもよい。これらの場合には、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0042】本発明の化合物が、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つ場合、素子構成中、電子輸送層を兼ねた発光層としても、或いは正孔輸送層を兼ねた発光層としても用いることが可能である。また、本発明の化合物を発光層として、電子輸送層と正孔輸送層とで挟み込んだ構成とすることも可能である。

【0043】なお、図11及び図12中、3は陰極であり、電極材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金、或いはこれらを積層した構造を使用できる。透過型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。また、図中、4は封止・保護層であり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、その効果が上がる。気密性が保たれれば、適宜の材料を使用することができる。また、8は電流注入用の駆動電源である。

【0044】この有機電界発光素子において、有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造（シングルヘテロ構造）を有しており、正孔輸送層又は電子輸送層の形成材料として、本発明の化合物が用いられてよい。或いは、有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造（ダブルヘテロ構造）を有しており、発光層の形成材料として、本発明の化合物が用いられてよい。

【0045】このような有機積層構造を有する有機電界

発光素子の例を示すと、図13は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5aと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護膜4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子Cである。

【0046】図13に示すように、発光素子を省略した層構造の場合には、正孔輸送層6と電子輸送層7の界面から所定波長の発光20を発生する。これらの発光は基板1側から観測される。

【0047】また、図14は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5bと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護膜4によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子Dである。

【0048】図14に示した有機電界発光素子においては、陽極2と陰極3の間に直流電圧を印加することにより、陽極2から注入された正孔が正孔輸送層10を経て、また陰極3から注入された電子が電子輸送層12を経て、それぞれ発光層11に達する。この結果、発光層11においては電子／正孔の再結合が生じて一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光を発生する。

【0049】上述した各有機電界発光素子C、Dにおいて、基板1は、例えば、ガラス、プラスチック等の光透過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図13及び図14に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用してよい。また、素子C、Dはいずれも、透過型、反射型のいずれの構造も採りうる。

【0050】また、陽極2は、透明電極であり、ITO (indium tin oxide) や SnO_2 等を使用できる。この陽極2と正孔輸送層6（又は正孔輸送層10）との間には、電荷の注入効率を改善する目的で、有機物若しくは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護膜4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、陽極2の側面に絶縁層が設けられてもよい。

【0051】また、有機電界発光素子Cにおける有機層5aは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層された有機層であり、これらのいずれか又は双方に上記した本発明の化合物が含有され、発光性の正孔輸送層6又は電子輸送層7としてよい。有機電界発光素子Dにおける有機層5bは、正孔輸送層10と上記した本発明の化合物を含有する発光層11と電子輸送層12とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造を取ることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光性を有していてもよい。

【0052】また、特に、正孔輸送層6又は電子輸送層7や発光層11が本発明の化合物からなることが望まし

いが、これらの層を本発明の化合物のみで形成してもよく、あるいは、本発明の化合物と他の正孔又は電子輸送材料（例えば、芳香族アミン類やピラゾリン類等）との共蒸着によって形成してもよい。さらに、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるために、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0053】また、有機電界発光素子Cにおいて、発光層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Dにおいて、発光層は層11以外に、電子輸送層12であってよく、正孔輸送層10であってよい。発光性能を向上させるために、少なくとも1種の蛍光性材料を用いた発光層11を正孔輸送層10と電子輸送層12との間に挟持させた構造であるのがよい。又は、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれらの両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールプロッキング層やエキシトン生成層等）をその層構成に含ませることも可能である。

【0054】また、陰極3に用いる材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金を使用でき、これらの金属が積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できる。

【0055】また、保護層4は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単金属又は合金等、適宜その材料を選択できる。

【0056】上記した各有機電界発光素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率

良く発光させることが望ましい。

【0057】次に、図15は、有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成図である。図示のごとく、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤（R）、緑（G）及び青（B）の3原色を発光可能な有機層5（5a、5b）が、陰極3と陽極2との間に配されている。陰極3及び陽極2は、互いに交差するストライプ状に設けることができ、輝度信号回路14及びシフトレジスタ内蔵の制御回路15により選択されて、それぞれに信号電圧が印加され、これによって、選択された陰極3及び陽極2が交差する位置（画素）の有機層が発光するように構成される。

【0058】即ち、図15は例えば8×3RGB単純マトリックスであって、正孔輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方とからなる積層体5を陰極3と陽極2の間に配置したものである（図13又は図14参照）。陰極と陽極は、ともにストライプ状にパターンニングするとともに、互いにマトリックス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路15及び14により時系列的に信号電圧を印加し、その交差位置で発光するように構成されたものである。かかる構成のEL素子は、文字・記号等のディスプレイとしてはもちろん、画像再生装置としても使用できる。また、陰極3と陽極2のストライプ状パターンを赤（R）、緑（G）、青（B）の各色毎に配し、マルチカラー或いはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【0059】

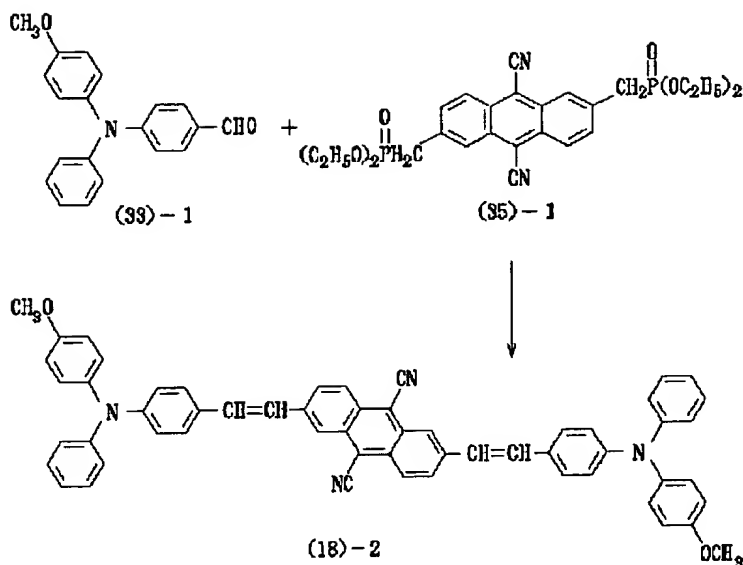
【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0060】実施例1

<ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（18）-2）の合成例>

【0061】

【化149】



【0062】反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）13.1mmolを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン（THF）10mlに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式（35）-1）2.19mmolの無水テトラヒドロフランと無水ジメチルホルムアミドの1：1混合溶液120mlを滴下し、続いて4-[N-フェニル-N-(4-メトキシフェニル)アミノ]ベンズアルデヒド（構造式（33）-1）1.30g（4.29mmol）の無水テトラヒドロフラン溶液30mlを滴下して、7時間攪拌した。反応混合液を少量の水でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0063】シリカゲルクロマトグラフィー（WAKO-gel C-300，テトラヒドロフラン：ヘキサン＝1：8）により精製し、アセトン-ヘキサンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（18）-2）の赤色

結晶0.257gを得た。

【0064】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同一した（収率14%）。

¹H NMR（CDCl₃）δ（ppm）：3.83（6H，s），6.87（4H，d），6.90（4H，m），7.12（8H，d），7.18-7.39（4H，m），7.45（4H，d），8.04（2H，d），8.32（4H，s），8.40（2H，d）。

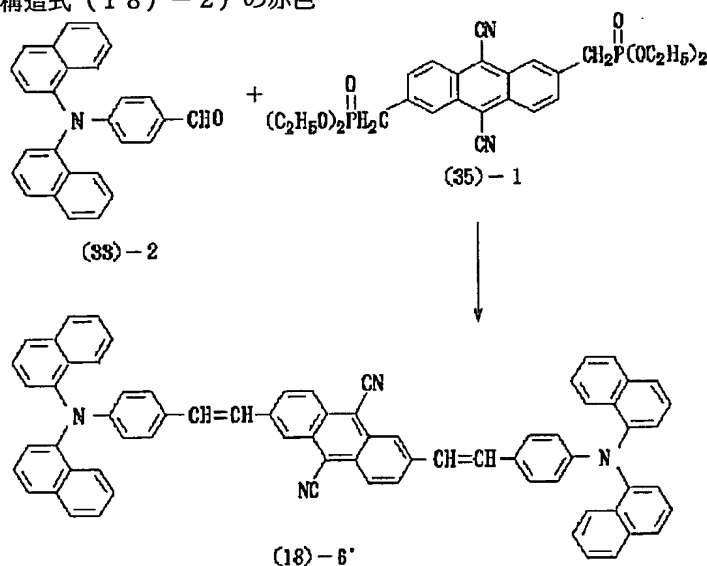
この¹H NMRスペクトルは図1に示す通りであった（なお、図中のTMSは¹H NMRスペクトル測定時に添加する基準物質であるトリメチルシランのピーク：以下、同様）。ガラス転移点は150℃、融点は321℃であった。

【0065】トルエン溶液の可視吸収極大は566nm、蛍光極大波長は645nmであった。

【0066】実施例2

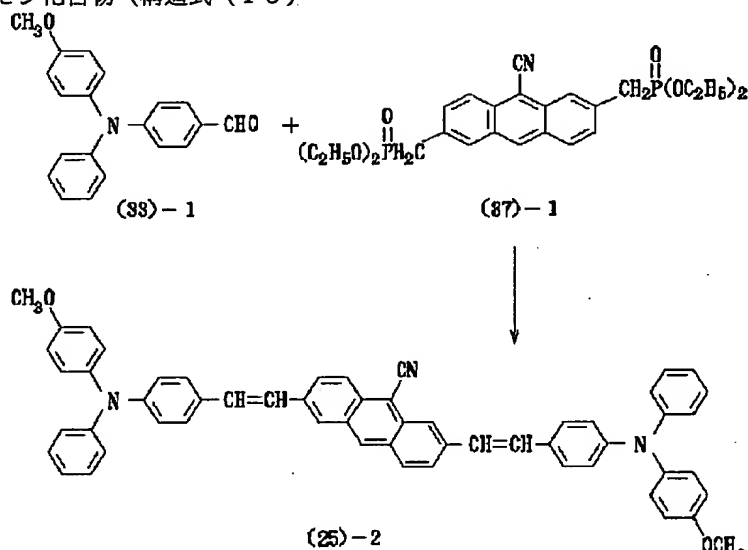
<ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（18）-6'）の合成例>

【化150】



【0067】反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）3.75mmolを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン10mlに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式（35）-1）0.734mmolと4-[N,N-ジナフチルアミノ]ベンズアルデヒド（構造式（33）-2）0.579g（1.55mmol）の無水テトラヒドロフランと無水ジメチルホルムアミドの3：1混合溶液80mlを滴下して、12時間攪拌した。反応混合液を少量の水でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0068】シリカゲルクロマトグラフィー（WAKO-gel C-300, トルエン）により精製し、トルエンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（18）-



【0072】反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）10.0mmolを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン10mlに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式（37）-1）1.10mmolの無水テトラヒドロフラン溶液20mlを滴下し、1時間攪拌した。続いて4-[N-フェニル-N-(4-メトキシフェニル)アミノ]ベンズアルデヒド（構造式（33）-1）0.600g（2.64mmol）の無水テトラヒドロフラン溶液20mlを滴下して、24時間攪拌した。反応混合液を少量の水でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0073】シリカゲルクロマトグラフィー（WAKO-gel C-300, テトラヒドロフラン：ヘキサン＝2：3）により精製し、アセトン－ヘキサンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）

6'）の赤色結晶0.419gを得た。

【0069】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同定した（収率59%）。

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 6.68(4H, d), 7.12(d, 2H), 7.26-7.42(22H, m), 7.48(4H, t), 7.73(4H, d), 7.89(4H, d), 7.96(2H, d), 8.05(4H, d), 8.24(2H, s), 8.33(2H, d) この¹H NMRスペクトルは図2に示す通りであった。ガラス転移点は214℃、融点は255℃であった。

【0070】トルエン溶液の可視吸収極大は556nm、蛍光極大波長は615nmであった。

【0071】実施例3

<ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（25）-2）の合成例>

【化151】

ル）アントラセン化合物（構造式（25）-2）の赤色結晶0.228gを得た。

【0074】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同定した（収率26%）。

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3.83(6H, s), 6.87(4H, d), 7.03(6H, m), 7.14(8H, d), 7.18-7.35(2H, d), 7.44(4H, m), 7.83(1H, d), 7.95-8.01(3H, m), 8.28(1H, s), 8.33(1H, d), 8.51(1H, s)

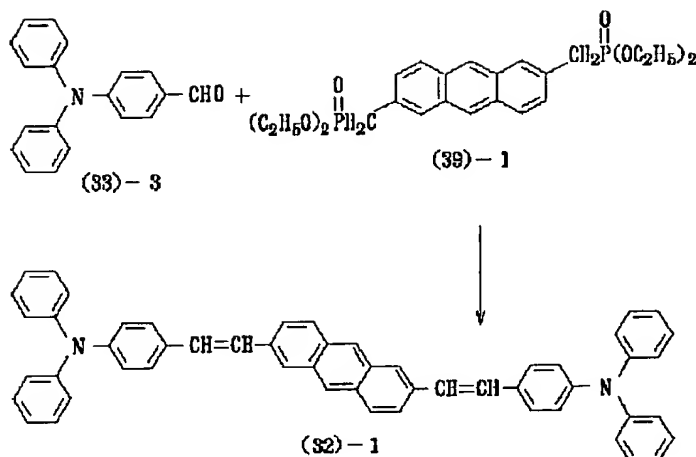
この¹H NMRスペクトルは図3に示す通りであった。ガラス転移点は124℃、融点は215℃であった。

【0075】トルエン溶液の可視吸収極大は490nm、蛍光極大波長は610nmであった。

【0076】実施例4

<ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（32）-1）の合成例>

【化152】



【0077】実施例1の化合物（構造式（18）-2）の合成と同様の方法にて合成を行い、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（32）-1）を得た。

【0078】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同定した。

¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 6.99(2H, d), 7.04-7.31 (10H, m), 7.45(4H, d), 7.73(2H, d), 7.91(2H, s), 7.94(2H, d), 8.30(2H, s)

この¹H NMRスペクトルは図4に示す通りであった。

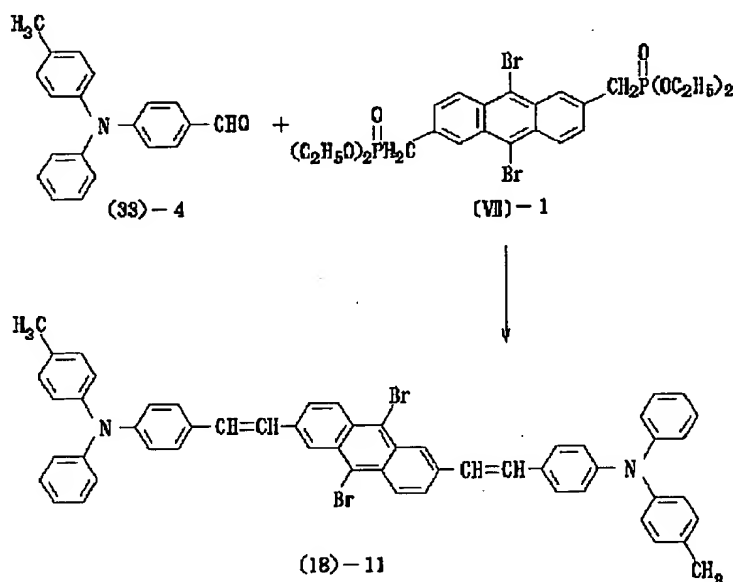
【0079】THF溶液の可視吸収極大は443 nm、蛍光極大波長は500 nmであった。

【0080】実施例5

<ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（18）-11）の合成例>

【0081】

【化153】



【0082】反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）8.24 mmolを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン20 mlに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式（VII）-1）（0.824 mmol）の無水テトラヒドロフラン溶液50 mlを滴下し、30分攪拌した。続いて4-[N-フェニル-N-(4-トルイル)アミノ]ベンズアルデヒド（構造式（33）-4）0.668 g（2.32 mmol）の無水テトラヒドロフラン溶液20 mlを滴下して50℃で40時間攪拌した。反応混合液を少量の水でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫

酸ナトリウムで乾燥した。

【0083】シリカゲルクロマトグラフィー（WAKO-gel C-300, テトラヒドロフラン：ヘキサン=1：2）により精製し、アセトン-ヘキサンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（18）-11）の赤褐色結晶0.174 gを得た。

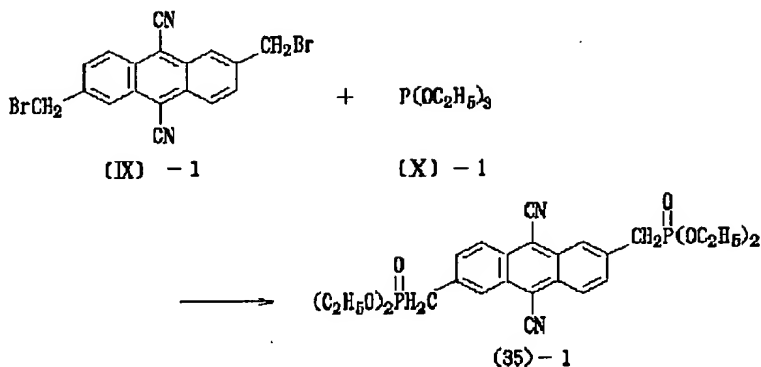
【0084】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同定した（収率23%）。

¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 2.35(6H, s), 7.02-7.15 (16H, m), 7.25(2H, d), 7.46(4H, d), 7.89(2H, d), 8.43(2H,

s), 8.53(2H, d)

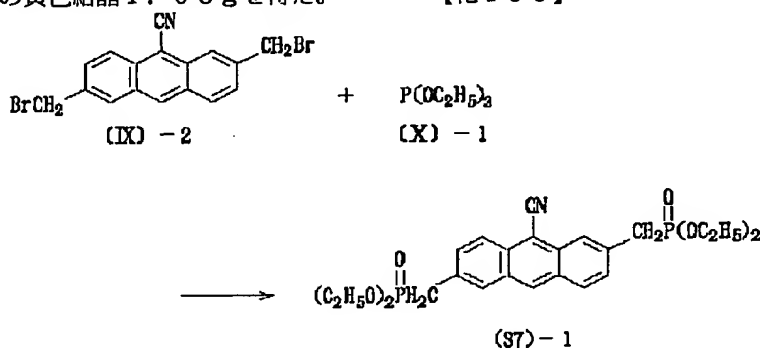
この¹H NMRスペクトルは図5に示す通りであった。
トルエン溶液の可視吸収極大は478 nm、蛍光極大波長は575 nmであった。

【0085】実施例6



【0087】2, 6-ジ (ブロモメチル) アントラセン-9, 10-ジカルボニトリル (構造式〔IX〕-1) 0. 854 g (2. 06 mmol) をキシレン150 ml に懸濁させ、亜リン酸トリエチル (構造式〔X〕-1) 5. 00 g (20. 0 mmol) を滴下後、125℃で15時間攪拌した。

【0088】反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン100 ml を添加して静置し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物であるジホスホン酸エステル (構造式 (35) - 1) の黄色結晶1. 03 gを得た。



【0092】2, 6-ジ (ブロモメチル) アントラセン-9-カルボニトリル (構造式〔IX〕-2) 0. 428 g (1. 10 mmol) をキシレン10 ml に懸濁させ、亜リン酸トリエチル (構造式〔X〕-1) 0. 870 g (5. 24 mmol) を滴下後、125℃で5時間攪拌した。

【0093】反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン100 ml を添加して静置し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物であるジホスホン酸エステル (構造式 (37) - 1) の黄色結晶を得た。

【0094】¹H NMR及びFAB-MS測定により、

<ジホスホン酸エステル (構造式 (35) - 1) の合成例>

【0086】

【化154】

【0089】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同定した (収率78%)。

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.29(12H, t), 3.45(4H, d), 4.11(8H, q), 7.82(2H, d), 8.36(2H, s), 8.46(2H, d)

この¹H NMRスペクトルは図6に示す通りであった。

【0090】実施例7

<ジホスホン酸エステル (構造式 (37) - 1) の合成例>

【0091】

【化155】

目的物と同定した (収率99%)。

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.27(12H, m), 3.40(4H, m), 4.07(8H, m), 7.61(1H, d), 7.68(1H, d), 7.99-8.06(2H, m), 8.26(1H, s), 8.37(1H, d), 8.61(1H, s)

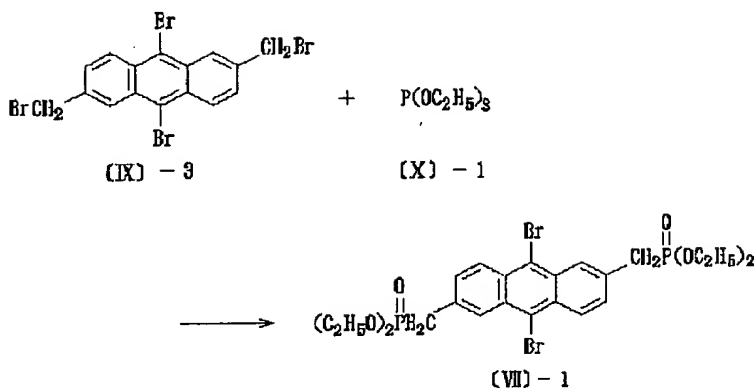
この¹H NMRスペクトルは図7に示す通りであった。

【0095】実施例8

<ジホスホン酸エステル (構造式〔VII〕-1) の合成例>

【0096】

【化156】



【0097】2,6-ジ(ブロモメチル)-9,10-ジブロモアントラセン(構造式〔IX〕-3) 430 mg (0.824 mmol) をキシレン 25 ml に懸濁させ、亜リン酸トリエチル(構造式〔X〕-1) 1.45 g (8.75 mmol) を滴下後、125℃で10時間攪拌した。

【0098】反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン 10 ml を添加して静置し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物であるジホスホン酸エステル(構造式〔VII〕-1)の黄色結晶を得た。

【0099】¹H NMR 及び FAB-MS 測定により、目的物と同定した(収率 99%)。

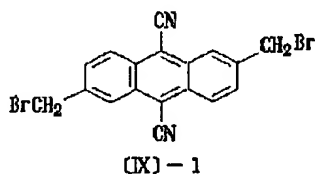
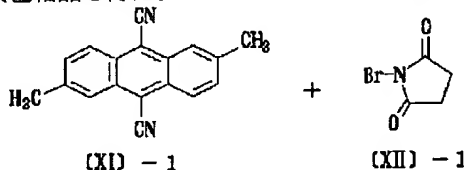
¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 1.29(12H, t), 3.43(4H, d), 4.08(8H, q), 7.61(2H, d), 8.45(2H, s), 8.53(2H, d) この¹H NMR スペクトルは図 8 に示す通りであった。

【0100】実施例 9

<2,6-ジ(ブロモメチル)アントラセン-9,10-ジカルボニトリル(構造式〔IX〕-1)の合成例>

【0101】

【化 157】



【0102】2,6-ジメチルアントラセン-9,10-ジカルボニトリル(構造式〔XI〕-1) 1.50 g (5.85 mmol) をクロロホルム 400 ml に溶解し、窒素置換した後、還流しながら N-ブロモスクシンイミド(構造式〔XII〕-1) 18.0 g (101 mmol) を 12 時間ごとに 6 回に分けて添加した。

【0103】反応溶液を濃縮してアルミナクロマトグラフィー(活性アルミナ 300 メッシュ、クロロホルム)により精製し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物である 2,6-ジ(ブロモメチル)アントラセン-9,10-ジカルボニトリル(構造式〔IX〕

-1)の黄色結晶 1.76 g を得た。

【0104】¹H NMR 及び FAB-MS 測定により、目的物と同定した(収率 73%)。

¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 4.73(4H, s), 7.90(2H, d), 8.45-8.53(4H, m)

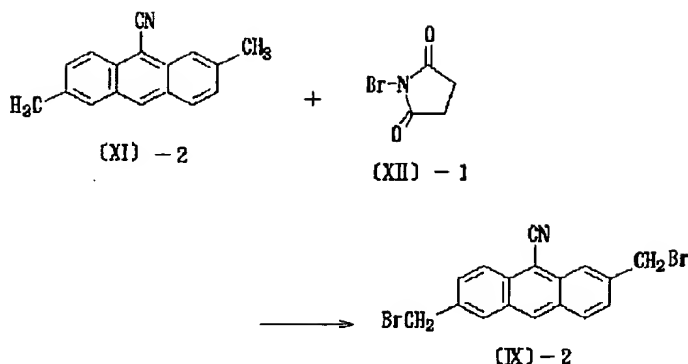
この¹H NMR スペクトルは図 9 に示す通りであった。

【0105】実施例 10

<2,6-ジ(ブロモメチル)アントラセン-9-カルボニトリル(構造式〔IX〕-2)の合成例>

【0106】

【化 158】



【0107】2, 6-ジメチルアントラセン-9-カルボニトリル（構造式〔XI〕-2）0.650g（2.81mmol）をクロロホルム100mlに溶解し、窒素置換した後、還流しながらN-ブロモスクシンイミド（構造式〔XII〕-1）7.50g（42.2mmol）を12時間ごとに6回に分けて添加した。

【0108】反応溶液を濃縮してシリカゲルクロマトグラフィー（WAKO-gel C-300, テトラヒドロフラン：ヘキサン＝1：4）により精製し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、トルエンから再結晶して目的物である2, 6-ジ（ブロモメチル）アントラセン-9-カルボニトリル（構造式〔IX〕-2）の黄色結晶0.470gを得た。

【0109】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同定した（収率43%）。
¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 4.70(2H, s), 7.64(1H, d), 7.75(1H, d), 8.05-8.10(2H, m), 8.38-8.44(2H, m), 8.63(1H, m)

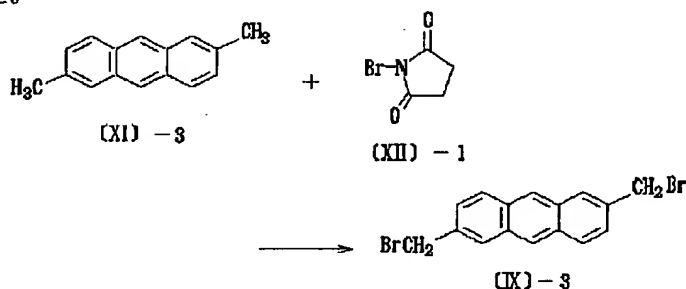
この¹H NMRスペクトルは図10に示す通りであった。

【0110】実施例11

<2, 6-ジ（ブロモメチル）アントラセン（構造式〔IX〕-3）の合成例>

【0111】

【化159】



【0112】2, 6-ジメチルアントラセン（構造式〔XI〕-3）0.500g（2.42mmol）をクロロホルム100mlに溶解し、窒素置換した後、還流しながらN-ブロモスクシンイミド（構造式〔XII〕-1）6.45g（36.3mmol）を24時間ごとに2回に分けて添加した。

【0113】反応溶液を濃縮して、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、テトラヒドロフランから再結晶して目的物である2, 6-ジ（ブロモメチル）アントラセンの黄色結晶0.430gを得た。

【0114】¹H NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同定した（収率34%）。

【0115】

【発明の作用効果】本発明の化合物は、導入される置換基に依存して、黄色～赤色の強い発光を示す有機発光材料として有効に利用することができ、高いガラス転移点及び融点を有する物質であり、耐熱性に優れると共に、電気的、熱的或いは化学的な安定性に優れ、また非晶質でガラス状態を容易に形成し得、昇華性もあって真空蒸

着等によって均一なアモルファス膜を形成することもできる。また、本発明の化合物は、本発明の合成中間体を経て一般的かつ高効率な方法で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のビス（アミノステリル）アントラセン化合物（構造式（18）-2）の¹H NMRスペクトル図である。

【図2】本発明のビス（アミノステリル）アントラセン化合物（構造式（18）-6）の¹H NMRスペクトル図である。

【図3】本発明のビス（アミノステリル）アントラセン化合物（構造式（25）-2）の¹H NMRスペクトル図である。

【図4】本発明のビス（アミノステリル）アントラセン化合物（構造式（32）-1）の¹H NMRスペクトル図である。

【図5】本発明のビス（アミノステリル）アントラセン化合物（構造式（18）-11）の¹H NMRスペクトル図である。

【図6】本発明の合成中間体としてのジホスホン酸エステル（構造式（35）-1）の¹H NMRスペクトル図である。

【図7】本発明の合成中間体としてのジホスホン酸エステル（構造式（37）-1）の¹H NMRスペクトル図である。

【図8】本発明の合成中間体としてのジホスホン酸エステル（構造式〔VII〕-1）の¹H NMRスペクトル図である。

【図9】本発明の合成中間体としての2,6-ジ（プロモメチル）アントラセン-9,10-ジカルボニトリル（構造式〔IX〕-1）の¹H NMRスペクトル図である。

【図10】本発明の合成中間体としての2,6-ジ（プロモメチル）アントラセン-9-カルボニトリル（構造式〔IX〕-2）の¹H NMRスペクトル図である。

【図11】本発明に基づく有機電界発光素子の要部概略断面図

断面図である。

【図12】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図13】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

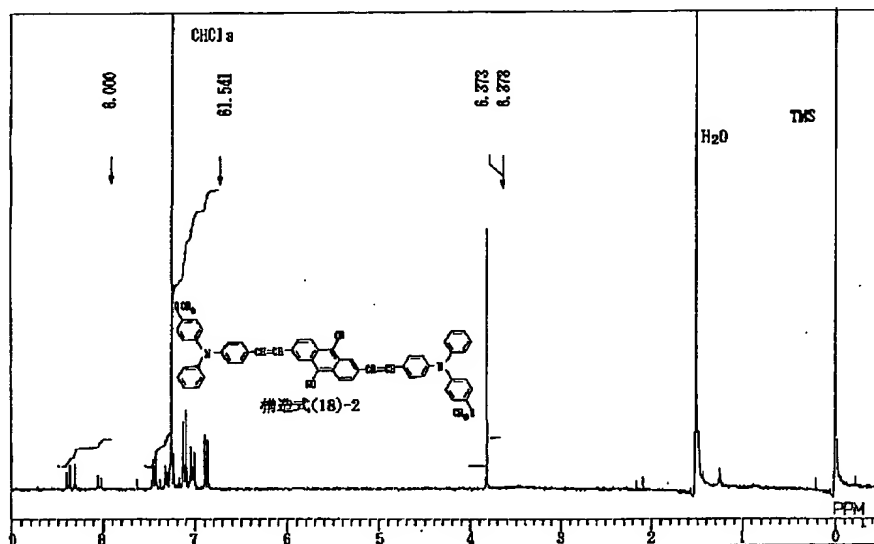
【図14】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図15】同、有機電界発光素子を用いたマルチ又はフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。

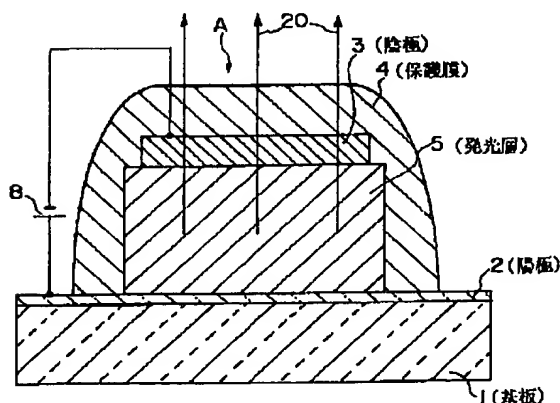
【符号の説明】

1…基板、2…透明電極（陽極）、3…陰極、4…保護膜、5、5a、5b…有機層、6…正孔輸送層、7…電子輸送層、8…電源、10…正孔輸送層、11…発光層、12…電子輸送層、14…輝度信号回路、15…制御回路、20…発光光、A、B、C、D…有機電界発光素子

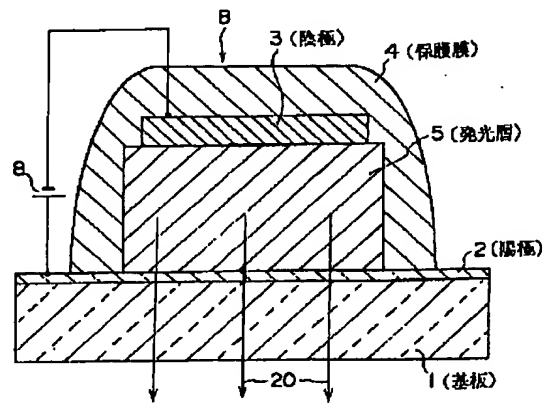
【図1】



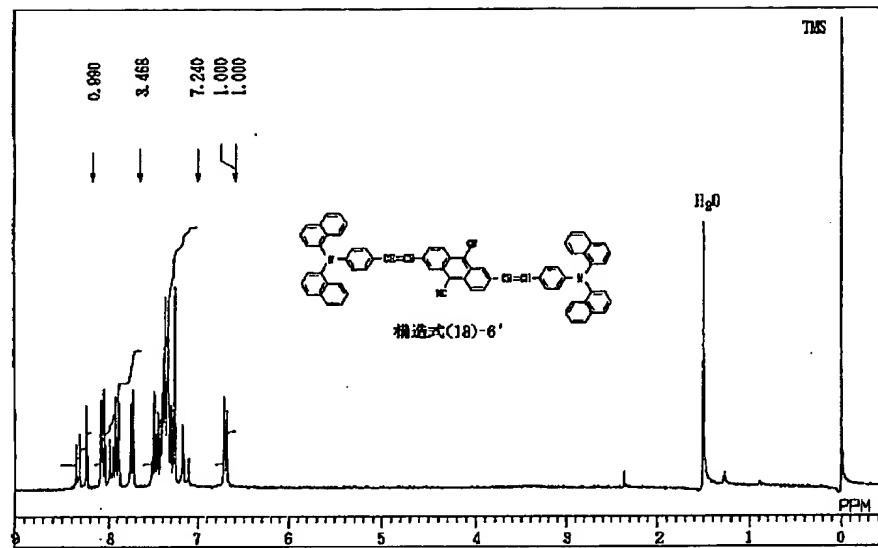
【図11】



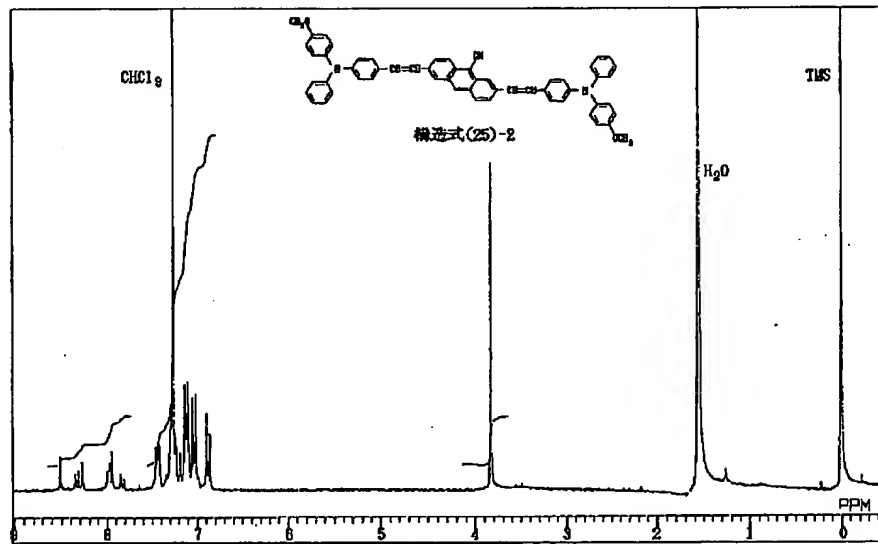
【図12】



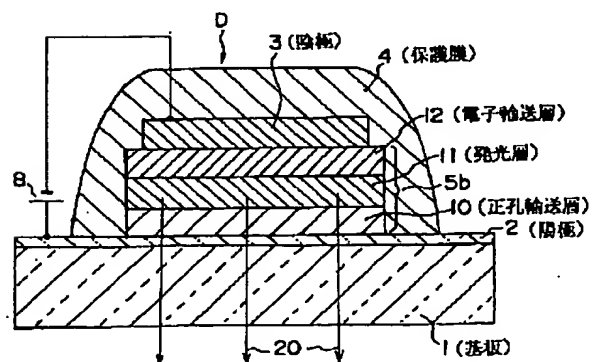
【図2】



【図3】



【図14】



Chemical structure of compound 32 is shown above the spectrum. The structure is a symmetrical molecule with a central biphenyl core. It features two biphenyl groups connected to the central core via methylene groups. The structure is labeled "精馏式(32)-1".

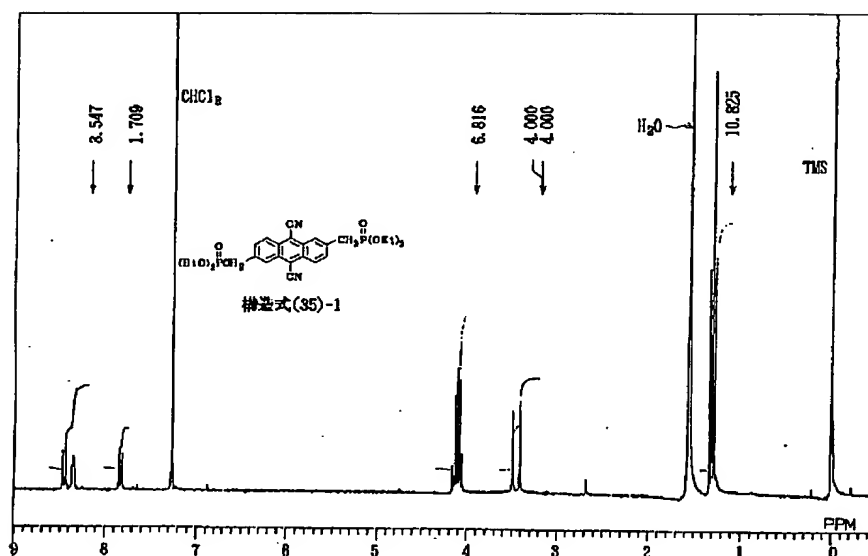
The ^1H NMR spectrum (CDCl₃) shows the following peaks (ppm):

- 1.087
- 2.083
- 1.000
- 2.176
- 7.778
- 8.119

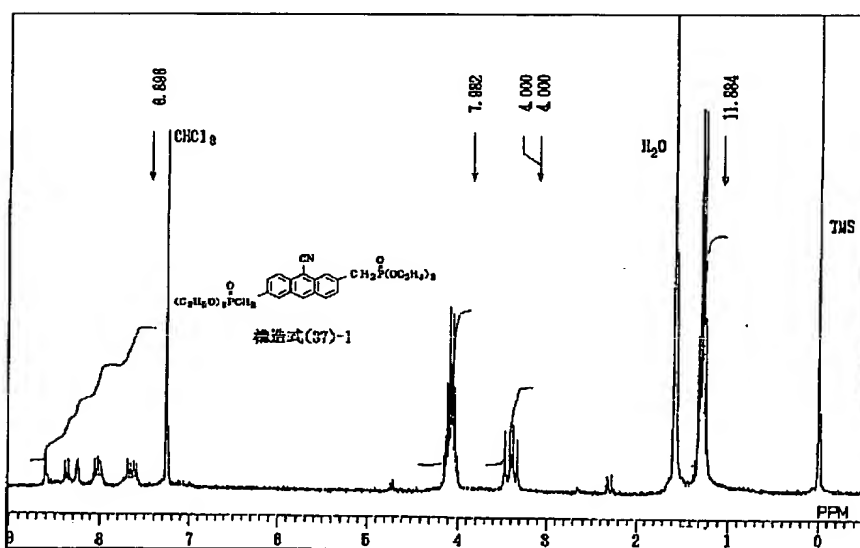
The spectrum also shows a solvent peak for H₂O and a TMS reference peak at 0 ppm.

Chemical structure of compound 18-11 is shown above the spectrum. The structure is a complex molecule with a central benzene ring substituted with a bromine atom and a hydrogen atom. It is connected via amide bonds to two phenyl rings, which are further substituted with a bromine atom and a hydrogen atom. The spectrum shows peaks at 8.608, 2.000, 2.000, 6.182, 16.819, and 5.514 ppm.

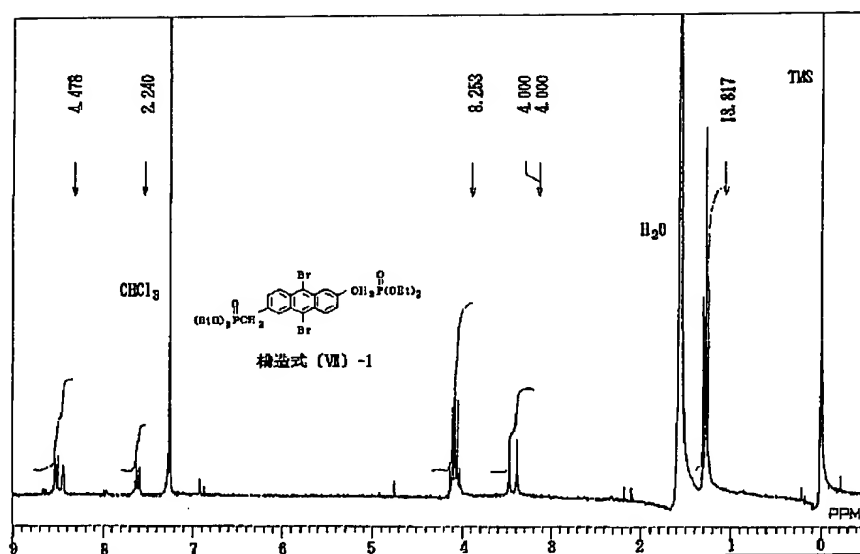
【図6】



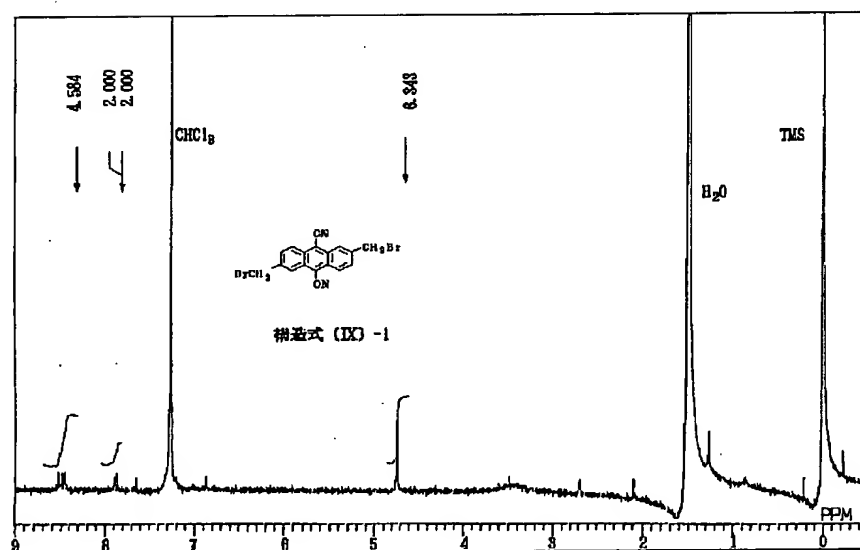
【図7】



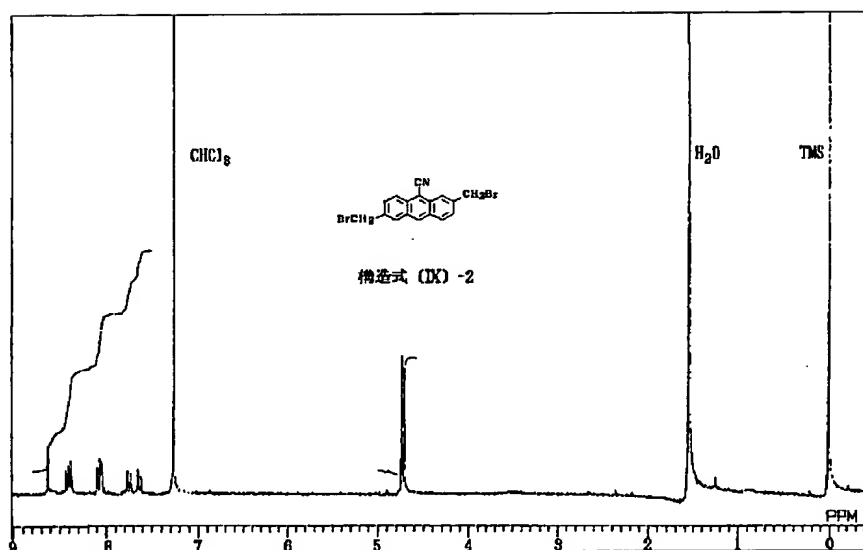
【図8】



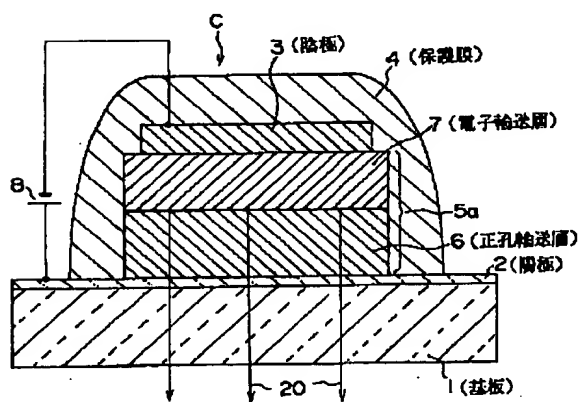
【図9】



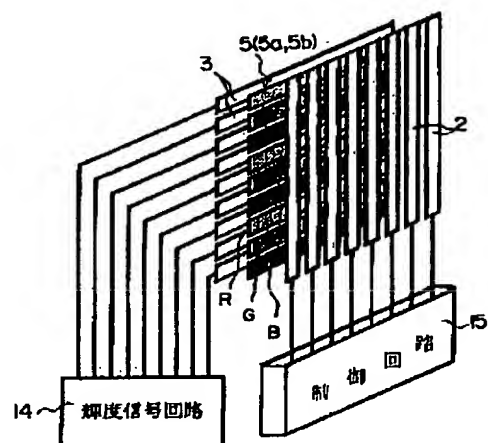
【図10】



【図13】



【図15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テームコード(参考)

C 0 7 C 213/08

C 0 7 C 213/08

217/92

217/92

253/30

253/30

255/58

255/58

C 0 7 F 9/40

C 0 7 F 9/40

E

9/54

9/54

// C 0 9 B 57/00

C 0 9 B 57/00

Z

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

6 2 5

6 2 5

(72)発明者 田村 真一郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB92 AC22 AC30
BU46 BU48 FC54 FC76 GP03
4H050 AB84 AB92
4H056 DA01 DB12 DC01

